



Facultad de Ciencias

Departamento de Química Orgánica

**Nuevos Sensibilizadores de Rutenio-Bipiridina
para Células Solares Sensibilizadas por
Colorantes**

**Novel Ruthenium-bipyridyl Sensitizers for Dye-Sensitized
Solar Cells**

TESIS DOCTORAL

María Sánchez Carballo

Madrid, 2014

El presente trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Orgánica de la Universidad Autónoma de Madrid bajo la dirección de los Profesores Tomás Torres Cebada y Purificación Vázquez Bueno, a quienes deseo expresar mi más sincero agradecimiento

Agradecimientos

En primer lugar agradecer a mis directores de tesis, *Tomás Torres* y *Purificación Vázquez* por haber confiado en mí para la realización de estas tesis durante estos cuatro años y por ayudarme tanto con la química como en mi carrera profesional.

Agradecer al grupo del *Prof. M. Grätzel* la colaboración que han llevado a cabo para realizar los estudios y medidas fotovoltaicas de los complejos de rutenio como sensibilizadores en células solares sensibilizadas por colorantes bajo la supervisión del *Prof. Md. K. Nazeeruddin* en la *École polytechnique fédérale de Lausanne* (Suiza).

Gracias al *Prof. L. Echegoyen* por darme la oportunidad de realizar una estancia predoctoral, corta pero intensa, donde pude aprender a hacer electroquímica y cómo funciona una célula solar sensibilizada por colorante gracias a la paciencia que tuvo *Robert Cotta* (Rob) enseñándome a hacer mis propias células y medidas.

Así mismo, agradecer al *Departamento de Química Orgánica* por haberme permitido utilizar todos los medios técnicos que me hicieron falta para llevar a cabo mi tesis así como al *Servicio Interdepartamental de Investigación* (SiDI) cuyo trabajo ha contribuido de forma importante en la caracterización de la mayor parte de esta tesis.

También agradecer al *Departamento de Química Inorgánica*, en especial al *Prof. F. Zamora*, por permitirme utilizar su reactor de síntesis en microondas, a la *Prof. Isabel Cuadrado*, por abrirme las puertas de su laboratorio para lo que necesitase y muy especialmente al *Prof. Vicente Fernández*, que desde segundo de carrera ha logrado que cada año ame más la química y gracias al cual me aventure en la realización de esta tesis doctoral.

A mis compañeros de laboratorio, tanto los que están como los que ya se fueron, porque de todos aprendí un poquito, sobre todo de mi compañera de vitrina Julia, gracias por mantener el orden y la limpieza tanto del laboratorio como de nuestra vitrina. Un agradecimiento muy especialmente a mis niñas, Eva, María, Olga, Carol, Irene y Bea, y Jarita, sin los cuales no hubiera sobrevivido estos cuatro años ni dentro ni fuera del laboratorio, por esos congresos y esas fiestas hasta que

abría el tren, os quiero mucho. Y a Max, que me ha ayudado en la síntesis del capítulo 2 de la tesis, gracias por todo lo que me has enseñado y has hecho por mí.

Gracias a la gente que conocí durante mi estancia en El Paso, Nuria, Danisha, Danny, Marta, Agustin, Gaby, Rob y muy especialmente a Maira y a Eder por acogerme y llevarme a todas partes consiguiendo que El Paso para mi fuera un lugar inolvidable, os quiero mucho pareja.

A esos amigos fuera de la comunidad científica para los que me dedico a hacer drogas y bombas y que siempre les repito que “yo no soy nada bio!!”, les quiero agradecer que me hayan dado asilo cuando he huido de la tesis, especialmente a Abi (y su gato Bicho), que ya me lleva aguantando los exilios unos cuantos añitos.

Finalmente, dar las gracias a mi familia que siempre me apoyan en todo y que me han sufrido en casa, sobre todo durante la escritura de esta tesis, con una paciencia infinita.

Parte del trabajo descrito en esta memoria ha servido como contribución a los siguientes artículos:

- **“Branched and bulky substituted Ruthenium sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells”**, M. Sánchez Carballo, M. Urbani, A. Kumar Chandiran, D. González-Rodríguez, P. Vázquez, M. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, T. Torres. *Dalton Transactions*.
DOI: 10.1039/C4DT01357C.

Durante el desarrollo de este trabajo se ha realizado una estancia predoctoral en el siguiente centro de investigación:

- Department of Chemistry, University of Texas at El Paso, El Paso, TX, USA, bajo la dirección del *Prof. L. Echegoyen*.

Abreviaturas

4TBP	4- <i>terc</i> -butilpiridina
A	Aceptor
BAIB	(Diacetoxiyodo)benceno
CB	Banda de conducción
CE	Contraelectrodo
CHENO	Ácido 3 α ,7 α -dihidroxi-5 β -cólico
D	Dador
dcapy	Ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico
DCM	Diclorometano
DCTB	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>t</i> -butilfenil)-2-metil-2-propenilideno] malonilnitrilo
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
dppp	1,1'-bis(difenilfosfinopropano)
DSSC/DSC	Célula solar sensibilizada por un colorante
EI/IE	Impacto electrónico
EM/MS	Espectrometría de Masas
EQE	Eficiencia cuántica externa
FAB	Bombardeo atómico rápido
FF	Factor de llenado (<i>Fill factor</i>)
FTO	Óxido de estaño dopado con fluoruros

GBL	γ -Butirolactona
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Mayor energía
IBX	1-Hidroxi-1,2-benzodioxol-3-(1H)-ona-1-óxido
IPCE	Índice de fotones convertidos en electrones
ITO	Óxido de Indio dopado con estaño
LDA	Diisopropilamida de litio
LUMO	Orbital Molecular Vacío de Menor energía
MALDI	Desorción/Ionización mediante Láser Asistida por Matriz
MLCT	Transferencia de carga metal-ligando
m-NBA	<i>meta</i> -(Nitrobencil)alcohol
MTH	Medio transportador de huecos
MW	Radiación microondas
nTV	n-Tienilenvinileno
PCC	Clorocromato de piridinea
PEDOT	poli (3,4-etilendioxi)tiofeno
PEG	Poli(etilenglicol)
PPTS	<i>p</i> -Toluensulfonato de piridinea
PSS	Sulfonato de poliestireno
RMN/NMR	Resonancia Magnética Nuclear
SEC	Cromatografía de exclusión de tamaño molecular
Spiro-OMeTAD	2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di- <i>p</i> -metoxifenilamina)-9,9'-spirobifluoreno

TBAOH	Hidróxido de tetrabutilamonio
TEMPO	2,2,6,6-Tetrametilpiperidina-1-óxido (radical libre))
THF	Tetrahidrofurano
TLC	Cromatografía en placa fina
UV-Vis	Ultravioleta/Visible
VB	Banda de Valencia

Índice

Summary and Conclusions

English Summary	21
Introduction	21
Objectives	22
Chapter 1. Ruthenium polypyridyl complexes with bulky substituents	23
Chapter 2. Ruthenium polypyridyl complexes functionalized with thienylvinylenes	24
Chapter 3. Ruthenium polypyridyl complexes with different anchoring groups ..	26
Conclusions	28
Chapter 1	28
Chapter 2	28
Chapter 3	29

Introducción

1. Fotovoltaica Molecular	33
Parámetros utilizados en las células solares	38
2. Células solares sensibilizadas por colorante	41
2.1. Funcionamiento de una célula solar sensibilizada por colorante	41
2.2. Componentes principales de las células solares sensibilizadas por colorantes	44
Semiconductor Nanoestructurado	45
Colorantes	47
Medio transportador de huecos	55

Objetivos

1. Objetivos Generales	61
2. Síntesis de los complejos polipiridínicos de Ru(II) funcionalizados con grupos voluminosos	64

3. Síntesis de los complejos polipiridínicos de Ru(II) funcionalizados con TienilenVinilenos	66
4. Síntesis de los complejos polipiridínicos de Ru(II) con diferentes grupos de anclaje	67

Capítulo 1. Complejos polipiridínicos de Ru(II) con grupos voluminosos

1.1 Introducción	73
1.2 Antecedentes	78
1.3 Resultados y discusión.....	82
1.3.1 Síntesis y caracterización.....	82
Síntesis de los ligandos bipyridínicos	82
Caracterización de los ligandos bipyridínicos.....	84
Síntesis de los complejos de Ru-bipyridina	87
Caracterización de los complejos de rutenio	88
1.3.2 Estudio fotovoltaico de DSC de los complejos de Ru(II).....	91
1.4 Resumen y conclusiones	94
1.5 Experimental section.....	95
1.5.1 Experimental Details	95
1.5.2 Synthesis of precursors' bipyridines.....	97
1.5.3 Synthesis of thiophene derivatives	100
General procedure for Stille coupling	101
1.5.4 Synthesis of bipyridine ligands	104
1.5.4 Synthesis of Ruthenium Complexes	107

Capítulo 2. Complejos polipiridínicos de Ru(II) funcionalizados con TienilenVinilenos

2.1 Introducción	115
2.2 Antecedentes	119
Oligotienilenvinilenos para células solares sensibilizadas por colorante	119
Oligotienilenvinilenos en complejos de Rutenio(II)	125
2.3 Resultados y discusión.....	127

2.3.1 Síntesis y caracterización de los tienilenvinilenos	127
Síntesis de los monómeros de tienilenvinileno	127
Síntesis de los oligómeros de tienilenvinileno.....	128
Caracterización de los tienilenvinilenos	129
2.3.2 Síntesis y caracterización de los ligandos bipyridínicos	134
Síntesis de los ligandos bipyridínicos.....	134
Caracterización de los ligandos bipyridínicos monosustituídos 2TV	135
Caracterización de los ligandos bipyridínicos bisustituídos 2TV	138
Caracterización de los ligandos bipyridínicos 4TV.....	140
2.3.3 Síntesis y caracterización de los complejos de rutenio(II).....	143
Síntesis de los complejos de rutenio(II).....	143
Caracterización de los complejos de Ru(II) con unidades 2TV	145
Caracterización de los complejos de Rutenio con unidades 4TV	149
2.3.4 Estudio fotofísico y determinación de los parámetros fotovoltaicos.....	151
2.4 Resumen y conclusiones.....	153
2.5 Parte Experimental	154
2.5.1 Síntesis de los Tienilenvinilenos	154
2.5.2 Síntesis de los ligandos bipyridínicos.....	166
2.5.3 Síntesis de los complejos de Ru(II)	177
Capítulo 3. Complejos polipiridínicos de Ru(II) con diferentes grupos de anclaje	
3.1 Introducción.....	189
3.2 Antecedentes.....	195
Espaciadores en Ftalocianinas.....	195
Espaciadores en Complejos de Rutenio	196
3.3 Resultados y discusión.....	200
3.3.1 Síntesis de ligandos bipyridínicos secundarios.....	200
Derivados de tiofeno	200
Ligandos bipyridínicos	201

3.3.2 Síntesis y caracterización de ligandos bipyridínicos con espaciadores en los grupos de anclaje	202
Ligando bipyridínico con grupos de anclaje de tipo carboxivinileno	202
Síntesis del ligando bipyridínico con grupos de anclaje de tipo carboxietinileno	202
Caracterización del ligando bipyridínico con grupos de anclaje de tipo carboxietinileno.....	205
Síntesis del ligando bipyridínico con grupos de anclaje de tipo carboxi- <i>p</i> -fenilenoetinileno	207
Caracterización del ligando bipyridínico con grupos de anclaje de tipo carboxi- <i>p</i> -fenilenoetinileno	208
Síntesis del ligando bipyridínico con grupos de anclaje de tipo carboxi- α -cianovinileno	210
Caracterización del ligando bipyridínico con grupos de anclaje de tipo carboxi- α -cianovinileno	213
3.3.3 Síntesis y caracterización de los complejos de rutenio(II)	215
Síntesis de los complejos de Ru(II) con grupos de anclaje de tipo carboxivinileno	215
Caracterización de los complejos de rutenio con grupos de anclaje de tipo carboxivinileno	216
Complejos de rutenio(II) con grupos de anclaje tipo carboxietinileno	218
Complejos de Ru(II) con otro tipo de espaciadores como grupos de anclaje	221
3.4 Resumen y conclusiones	222
3.5 Parte Experimental.....	223
3.5.1 Síntesis de los derivados de tiofeno.....	223
3.5.2 Síntesis de los ligandos bipyridínicos secundarios	227
3.5.3 Síntesis de los ligandos bipyridínicos con diferentes grupos de anclaje.....	229
Ligandos bipyridínicos con grupos espaciadores carboxivinilenos	229
Ligandos bipyridínicos con grupos espaciadores carboxietinileno	230
Ligandos bipyridínicos con grupos espaciadores carboxifenileno- <i>p</i> -etinileno	231

3.5.4 Síntesis de los Complejos de Rutenio	235
--	-----

Summary and Conclusions

English Summary

Introduction

In the last decades, the increase of energy demand has led to an increase in the consumption of fossil fuels and this has caused the global warming and a high environmental pollution. Therefore, new energy source must be developed and the solar energy is a good candidate because it is a renewable, low-cost and ecological energy source. Furthermore, the energy demand could be satisfied with 10% of the solar energy arriving at the Earth surface. All of these advantages have given rise to high production of solar panels, which have increased 30% in the last years, and a research field in solar cells that is at its peak.

In the Dye-sensitized Solar Cells (DSSC), the main photovoltaic process occurs when the incident light reaches the dye-sensitizer, what leads the dye-sensitizer to an excited state, scattering an electron. This electron is injected to the conduction band of TiO_2 and then it is transferred to FTO conductor generating an electric current from the transparent electrode to Pt electrode. After this, the ground state of dye should be regenerated to avoid the electric current to be interrupted. To this end, a redox electrolyte ($\text{I}_3^-/\text{3I}^-$) takes the electron from counter electrode and gives it to the dye. However, other processes can happen with the scattered electron. It can be recombined in three ways: from the excited state of sensitizer to the ground state; from the conduction band of TiO_2 to the ground state of dye; and from the conduction band of TiO_2 to the redox electrolyte. All of these processes lead to a lower efficiency.

In the last years, ruthenium complexes have shown the best properties for DSSC such as suitable absorption spectra, appropriate energy levels of excited and ground states, a relatively long excited state lifetime and better chemical and electrochemical stabilities, because of the 2,2'-bipyridine ligands containing versatile substituents that modify these properties. These substituents could increase molar extinction coefficient, reduce dye aggregation on the surface semiconductor or improve redox potential of photosensitizer. The versatility of these complexes has contributed to decrease the detrimental effect of the secondary processes in the devices.¹

¹ A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595.

Objectives

The main goal of this dissertation is the study of new ruthenium polypyridyl complexes for application in DSC. This work has focussed to the design and synthesis of new compounds intended to obtain higher global efficiencies than ruthenium complexes that have been prepared so far.

The ruthenium polypyridyl complexes can be modified in three different parts from the structural perspective. The anchoring ligand contains carboxylic acid groups that are anchored to TiO_2 , and over this ligand is localized the LUMO energy level of complex. The ancillary ligand is another part of complex that can be modified. Introduction of appropriate substituents can enhance the power conversion efficiency of devices. Finally, also the thiocyanate groups, over which are localized the HOMO energy levels, can also be modified.

In this thesis, the study of ruthenium complexes is focused on the modification of anchoring and ancillary ligands with different substituents, including aromatic rings or conjugated structures that will increase the absorption of complex giving rise to high molar extinction coefficients. Moreover, these substituents could contain branched and bulky chains which should suppress the dye aggregation in the semiconductor surface. Finally, the electron injection could be optimized with electron-rich spacers, between the bipyridine ligand and the carboxylic acid group, as double bonds, triple bonds, phenyl rings or other groups that provide the injection directionality.

Chapter 1. Ruthenium polypyridyl complexes with bulky substituents

In this chapter a new family of ruthenium complexes have been developed. These compounds have been designed in an attempt to improve the efficiency of the best ruthenium complexes that are compounds **C106** and **CYC-B11**.² The substituents have been provided with branched alkyl chains, which should improve the solubility and thermal stability and decrease the aggregation.

Using 2-methylhexyl and 1,1-dipropylbutyl chain, four new complexes have been prepared with one or two thiophenes rings, corresponding to **TT206**, **TT207**, **TT208** and **TT209** compounds. Thiophene derivatives have been prepared by S-alkylation between 2-thiophenethiol and the correspondent hidroalkyl chain, followed by a Stille coupling reaction to yield bithiophene derivatives. The bipyridine ligands have been prepared by Stille coupling reaction between correspondent thiophene or bithiophene and 4,4'-dibromo-2,2'-bipyridine. Finally, the ruthenium complexes have been prepared by microwave assisted one-pot synthesis in three steps and purified with Sephadex® using methanol as eluent.

These compounds have been characterized by ¹H-NMR, MS and UV-Vis spectroscopy. In the UV-Vis spectra, the LCCT (ligand-centered charge-transfer) band (π - π^* transition) can be observed around 300-310 nm for complexes. The ILCT (intraligand charge-transfer) band (also π - π^* transition) appears around 340 nm for **TT206** and **TT208**. However for **TT207** and **TT209** this band appears together with the first MLCT (metal-ligand charge-transfer) transition, around 400 nm. The first MLCT transition of **TT206** and **TT208** can be seen at 420 nm and it shows lower absorption than the **TT207** and **TT209** transition. Finally, the second MLCT transition can be shown around 550 nm.

The photovoltaic performances of TT-sensitized DSSCs have shown the IPCE values reaching 40–80% in the 400–700 nm region for the four cells, with maximum values at around 550 nm, which correspond to the maximum absorption of the second MLCT band and photovoltaic parameters lower than expected with PCE

² a) M. Wang, J. Liu, N. Cevey-Ha, S. J. Moon, P. Liska, R. Humphry-Baker, J. E. Moser, C. Grätzel, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Nano Today* **2010**, 5, 169. b) C. Y. Chen, M. Wang, J. Y. Li, N. Pootrakulchote, L. Alibabaei, C. Ngoc-Le, J. D. Decoppet, J. H. Tsai, C. Grätzel, C. G. Wu, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *AcsNano* **2009**, 3, 3103.

values of 7.5%, 8.5%, 6.1% and 8.0% for **TT206**, **TT207**, **TT208** and **TT209** respectively. These values have proved that the presence of two thiophene rings confers these dyes a better light-harvesting efficiency. Moreover, the best performing dye in these series, **TT207**, was further optimized with respect to dye-uptake solvent and electrolyte composition and the best PCE of DSSC devices fabricated with **TT207** dye was obtained when using γ -butyrolactone (GBL) as dye-uptake solvent and **Z984** as electrolyte, giving rise to an efficiency value of 9.1%.

Chapter 2. Ruthenium polypyridyl complexes functionalized with thienylenevinylenes

In this chapter several novel ruthenium complexes have been developed. The π -conjugated oligomers and ruthenium complexes have been mixed in order to improve the electronic properties and achieve DSC devices with better power conversion efficiencies.

The thienylenevinylene (TV) oligomers have been used as π -conjugated oligomers. These compounds have shown excellent electron transmission efficiency and possess good stability, controlled structure and dimensions and ideal electrochemical and electronic properties. Furthermore, their conjugated structure, rich in electrons, give rise to high absorption values and appropriated molar extinction coefficients. The nTV structure contains thiophene rings and double bonds conjugates. Moreover, the thiophene rings can be functionalized by alkyl chain in α or β position. When the thiophenes are functionalized in α position, the electronic properties are not changed but when the substitution is in β position, the HOMO-LUMO energy levels can be easily adjusted.³

In this work, nTVs have been prepared with two or four thienylenevinylenes units functionalized in β position with hexyl chains. We have also prepared oligomers with two TV units functionalized with thiohexyl and hexyloxy chains.

Firstly, the thiophene derivatives with alkyl chain were prepared by Kumada reaction between a Grignard reactive, prepared *in situ* from 1-

³ a) E. Elandalousi, P. Frère, P. Richomme, J. Orduna, J. Garin, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10774. b) R. Caballero, E. M. Barea, F. Fabregat-Santiago, P. de la Cruz, L. Márquez, F. Langa, J. Bisquert, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 18623. c) E. M. Barea, R. Caballero, F. Fabregat-Santiago, P. De La Cruz, F. Langa, J. Bisquert, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 245. d) G. Neculqueo, V. Rojas Fuentes, A. López, R. Matute, S. O. Vázquez, F. Martínez, *Struct. Chem.* **2012**, *23*, 1751

bromohexane and Mg(0) in Et₂O, and 3,4-dibromothiophene. The thiophene derivatives with heteroalkyl chain were prepared by nucleophilic substitution between 3,4-dibromothiophene and sodium methoxide followed by exchange of methoxy chain for heterohexyl chain. The monomers were synthesized by Vilsmeier formylation on α position of thiophene derivatives. The TV dimers and tetramers were prepared by McMurry coupling reaction with formyl derivatives following to Vilsmeier formylation to obtain the nTV aldehydes. The bipyridine ligands were obtained by nucleophilic addition between nTV aldehyde and 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine using 1 or 2 equivalents of LDA that led to the ligand mono- or disubstituted. Eight ruthenium complexes were prepared by microwave assisted one-pot reaction in three steps using solvent mixtures (first step: chloroform/ethanol 1:1; second and third step: DMF/chlorobenzene 9:1). Finally, these compounds were purified by size exclusion chromatography (SEC) using Biobeads® as gel and THF as eluent.

All of these compounds were characterized by ¹H-NMR, MS and UV-Vis spectroscopy. The ¹H-NMR spectra of complexes **TTFL233**, **TTFL236**, **TTFL238** and **TTFL225** have shown splitting signals because these complexes were obtained as regioisomers mixtures. However, in the ¹H-NMR spectra of **TTFL224**, **TTFL235**, **TTFL237** and **TTFL234** this splitting has not been observed. The UV-Vis spectra have shown high molar extinction coefficients (4TV>2TV; bis>mono). The π - π^* transition can be observed around 310-320 nm to LCCT band and the ILCT appeared with the first MLCT around 450-470 nm. The second MLCT transition can be observed around 550 nm. In the 4TV derivatives complexes, ILCT, the first MLCT and the second MLCT transition can be observed together as one band around 540-555 nm.

The preliminary photovoltaic performances of devices with **TTFL224**, **TTFL225**, **TTFL233** and **TTFL234** sensitizers have shown lower values than expected. This should be due to few moles of dye adsorbed into the TiO₂ surface and most importantly to a shifting of LUMO from the anchoring ligand to the ancillary ligand, because the more conjugated the complexes, the less efficiency achieves the devices (**TTFL233**>**TTFL224**>**TTFL225**>**TTFL234**). The **TTFL235**, **TTFL236**, **TTFL237** and **TTFL238** complexes are still being studied and there are not preliminary photovoltaic results. Their performance is expected to be higher because the thioether and the alkoxy chains are good electron donor substituents which can reduce the shifting of the LUMO, thus enhancing the power conversion efficiency of the device.

Chapter 3. Ruthenium polipyridyl complexes with different anchoring groups

In order to improve the electron injection, in this work several bipyridine ligands have been prepared which possess electron-rich spacers between pyridine rings and carboxylic acid groups. Firstly, a series of ruthenium complexes have been attempted based in **K9** sensitizer. These complexes contain carboxyvinylene groups in the anchoring ligand and the ancillary ligands are the same as in complexes **C101**, **C106**, **CYC-B1** and **CYC-B11**. On the other hand, three ligands using carboxyacetylene groups, carboxy-*p*-ethynylphenylene groups and carboxy- α -cyanovinylene groups as anchoring have been prepared. These groups could adjust the LUMO energy levels and relay directionality to electron injection into TiO₂.

To prepare the ruthenium complexes analogues to **K8** and **K9**, firstly the ancillary ligands were synthesized according to the method described in the bibliography using a Stille coupling reaction between thiophene derivatives and 4,4'-dibromobipyridine.⁴ The carboxyvinylene ligand was prepared by Wittig reaction between methoxycarbonylmethylene-triphenylphosphorane and 4,4'-diformyl-2,2'-bipyridine, following to basic hydrolysis. The ruthenium complexes were prepared using the same method as in the previous chapters by microwave assisted one-pot reaction in three steps and purified by Sephadex® chromatography with methanol as eluent. These compounds were characterized by ¹H-NMR, MS and UV-Vis spectroscopy.

The carboxyacetylene bipyridine ligand was prepared by Sonogashira cross-coupling reaction between 4,4'-dibromo-2,2'-bipyridine and propargyl alcohol following by oxidation catalysed by TEMPO. The carboxy-*p*-ethynylphenylene bipyridine ligand was synthesized by Sonogashira cross-coupling reaction between methyl 4-ethynylbenzoate, previously synthesized, and 4,4'-dibromo-2,2'-bipyridine following by basic hydrolysis. Finally, the carboxy- α -cyanovinylene bipyridine ligand was prepared by Knoevenagel reaction between 4,4'-diformyl-

⁴ a) Y. Cao, Y. Bai, Q. Yu, Y. Cheng, S. Liu, D. Shi, F. Gao, P. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6290. b) F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. Wang, X. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10720. c) C. Y. Chen, M. Wang, J. Y. Li, N. Pootrakulchote, L. Alibabaei, C. Ngoc-Le, J. D. Decoppet, J. H. Tsai, C. Grätzel, C. G. Wu, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *AcsNano* **2009**, *3*, 3103. d) C. Y. Chen, S. J. Wu, C. G. Wu, J. G. Chen, K. C. Ho, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5822. e) M. Wang, J. Liu, N. Cevey-Haas, S. J. Moona, P. Liska, R. Humphry-Baker, J. E. Moser, C. Grätzel, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Nano Today* **2010**, *5*, 16.

2,2'-bipyridine and cyanoacetic acid in KOH/EtOH. These compounds were characterized by ^1H -NMR, ^{13}C -NMR spectroscopy and MS spectrometry.

The synthesis of ruthenium complexes using these anchoring ligands were tried in different conditions and with several methods, however, the compounds could not be obtained. In the case of carboxyacetylene bipyridine ligand, the reaction was tried by thermal and microwave methods, changed the ruthenium salt and the equivalents of ligand but the only one compound isolated was the homoleptic complex. Probably, side reactions of the triple bond with the ruthenium salt and/or the decarboxylation takes place in this case. Finally, the complexes with carboxy-*p*-ethynylphenylene and carboxy- α -cyanovinylene bipyridine ligands were tried by thermal and microwave methods without any success.

Conclusions

Chapter 1

Four novel ruthenium complexes, related to **C106** and **CYC-B11**, have been developed. The introduction of branched alkyl chains in these complexes have increased their hydrophobic character and allowed a high solubility in organic solvents.

The bipyridine ligands have been synthesized by Stille cross-coupling reaction in good yields. The Ruthenium complexes have been prepared by general procedure by a microwave assisted one-pot synthesis with excellent yields in comparison with related systems.

The photovoltaic performances of four novel ruthenium dyes **TT206-209** have been tested in DSSC. The 2-methylhex-2-yl substitution pattern was found to be more efficient in both **C106** and **CYC-B11** series, which provide some guidelines to design Ru(II)bipyridine dyes for DSSCs. The dye **TT207** that possess extended and redshifted absorption caused by dithiophene moieties in the ancillary group (**CYC-B11** analogue), and 2-methylhex-2-yl type substitution, logically achieved the highest PCE of the series ($\eta = 8.5\%$). Further optimization of **TT207**/DSSCs, with respect to the dye-uptake solvent and electrolyte composition, led to a PCE of 9.1%.

Chapter 2

Eight novel ruthenium complexes have been prepared in order to connect the photovoltaic advantages of polypyridyl complexes as sensitizer in DSC and the light-harvesting characteristics of thienylenevinylenes (TV) oligomers.

The new dimers of TV with thiohexyl and hexyloxy chains have been synthesized by McMurry coupling reaction with yields around 80%. The bipyridine ligands, mono- and disubstituted in 4 and 4' position, containing 2TV and 4TVs, have been prepared with hexyl, thiohexyl and hexyloxy chains on the thiophene moieties, by nucleophilic addition in good yields. These ligands have led to ruthenium complexes **TTFL233**, **TTFL224** (2TV hexyl chains), **TTFL225**, **TTFL234** (4TV hexyl chains), **TTFL238**, **TTFL237** (2TV hexyloxy chains), **TTFL236** and **TTFL235** (2TV thiohexyl chains).

Preliminary photovoltaic results for **TTFL224**, **TTFL225**, **TTFL233** and **TTFL234** sensitizers have given global conversion efficiencies lower than expected. This is for two reasons: on one hand the ancillary ligands are very bulky and the adsorption into the TiO_2 is more difficult and on the other hand, the nTV give rise to a high conjugation with the bipyridine system. This last fact, in principle favourable, becomes negative because it brings the LUMO energy level from the anchoring ligand to the TV substituent making more difficult the injection. **TTFL235**, **TTFL236**, **TTFL237** and **TTFL238** complexes, still under study, should improve the photovoltaic performances due to the electron donor substituents present in its structure.

Chapter 3

Four ruthenium-bipyridyl complexes have been prepared as **K9** analogues using the ancillary ligand of dyes **C101**, **C106**, **CYC-B1** and **CYC-B11**, in order to improve the light-harvesting of **K9** and the power conversion efficiency **C101**, **C106**, **CYC-B1** and **CYC-B11**. The photovoltaic studies still are in process.

On the other hand, three anchoring ligands with different spacers have been prepared. The carboxyacetylene ligand has been synthesized by Sonogashira cross-coupling, followed by oxidation catalyzed by TEMPO. The carboxy-*p*-ethynylphenylene ligand has been prepared by Sonogashira cross-coupling reaction, followed by basic hydrolysis. On the other hand, the carboxy- α -cyanovinylene ligand has been synthesized by means of a Knoevenagel reaction.

However, the corresponding ruthenium complexes could not be obtained neither by microwave method nor thermal reaction. Several conditions were tested, as temperature, ruthenium salt reagent or ligand equivalents, but in none case the ruthenium complexes were obtained.

Introducción

1. Fotovoltaica Molecular

En los últimos años, debido al aumento de la demanda energética, se ha incrementado el consumo de combustibles fósiles lo que ha dado lugar al calentamiento global y a un aumento de la polución medioambiental, por ello es esencial el desarrollo de nuevas fuentes de energía renovables económicamente viables. Dado que en el año 2000 el consumo de energía fue del orden de los 13TW y que se estima que para dentro de 50 años la demanda sea aproximadamente de unos 28TW, se puede considerar la energía solar como un buen candidato dentro de las nuevas energías renovables,⁵ ya que con el 10% de la energía solar que llega a la tierra sería suficiente para satisfacer las necesidades energéticas del planeta,⁶ siendo una de las causas por las que la producción de paneles solares, en las últimas décadas, ha aumentado un 30% al año.

Las células solares se pueden clasificar en células de primera, segunda o tercera generación, según el coste y eficiencia de las mismas. Las células solares de **primera generación** son las células solares convencionales, su componente principal es el silicio en forma de óxido de silicio monocristalino extremadamente puro. Hasta el momento, estas células son las más eficientes, pero a su vez las que presentan un mayor coste debido a la obtención de sus componentes. Fueron desarrolladas por los laboratorios Bell en 1954 y desde entonces se han mejorado considerablemente.⁷ Sin embargo, siguen generando residuos, en el procesado del semiconductor, cuya eliminación precisa de una metodología cara y no ecológica.⁸

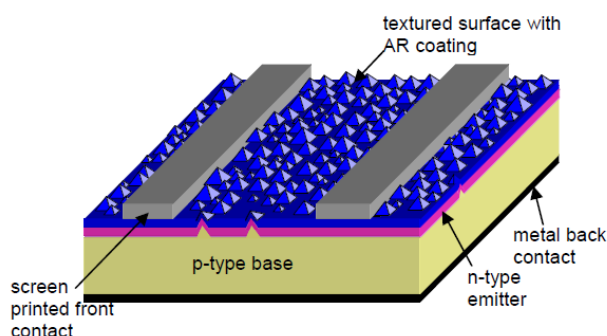


Figura 1. Esquema de una célula solar monocristalina típica preparada por serigrafía.

⁵ a) R. F. Service, *Science*, **2005**, 309, 548. b) J. Potocnik, *Science* **2007**, 315, 810.

⁶ Q. Schiermeier, J. Tollefson, T. Scully, A. Witze, O. Morton, *Nature* **2008**, 454, 816.

⁷ D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.* **1954**, 25, 676.

⁸ a) M. Grätzel, *Nature*, **2001**, 414, 6861, 338. b) Y. Ooyama, Y. Harima, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 18, 2903.

Las células solares de **segunda generación** se han desarrollado utilizando técnicas de película fina, técnicas que permiten un procesado más sencillo que conllevan a una reducción en el coste de producción, con un amplio rango de aplicaciones y con una apariencia más atractiva ya que permite su utilización sobre sustratos flexibles. Estas células están basadas en silicio amorfo (a-Si) o telurio de cadmio (CdTe) y presentan eficiencias menores que las anteriores.⁹

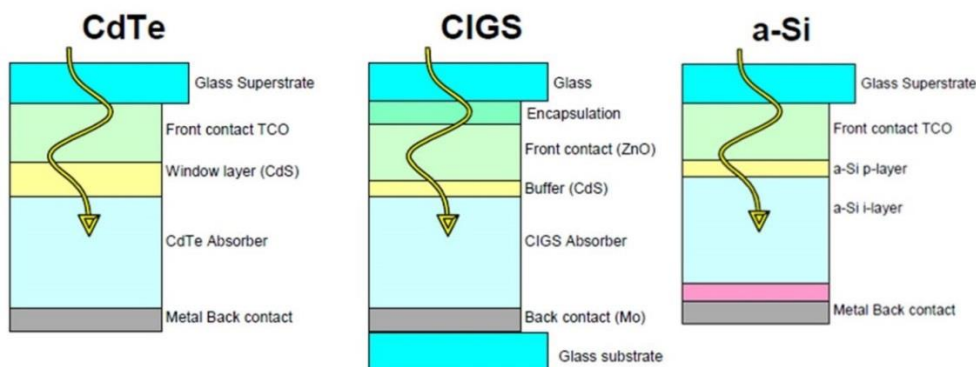


Figura 2. Diagrama esquemático de dispositivos fotovoltaicos de película fina.

A este grupo de células solares de segunda generación pertenecen los paneles solares estándar comerciales. En este caso la base del dispositivo es silicio policristalino, con unas eficiencias de conversión en torno al 15%.

En general, estos tipos de células solares de primera y segunda generación son dispositivos de unión única p-n. Estas células presentan un límite de eficiencia de conversión, desde el punto de vista termodinámico, denominado límite de Shockley-Queisser, con un valor máximo del 31%, suponiendo que el fotón resultante en la formación del par electrón-hueco es el fotón absorbido y el exceso de energía del fotón que se pierde lo hace en forma de calor.

Las células solares de **tercera generación** se encuentran en periodo de investigación. El objetivo fundamental de las mismas es obtener mayores eficiencias de conversión global a menor coste. Son células tipo tándem que usan una tecnología multiunión que permite se pueda superar el límite de Shockley-Queisser, conduciendo a eficiencias del 30% al 60% con menores costes de

⁹ Wronski, C. R. Conference Record of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anchorage, AK; IEEE: New York, 2000; p 1.

producción que las de primera y segunda generación.¹⁰ Actualmente, existen células de tercera generación comerciales de triple unión basadas en películas finas de GaInP/GaAs/Ge con eficiencias en torno al 32%.¹¹ Estas células solares se utilizan en satélites espaciales y son, todavía, demasiado caras para utilizarlas como paneles solares terrestres. Sin embargo, se han preparado dispositivos de triple unión con costes de producción inferiores, en los que se han utilizado heteroestructuras micromórficas de a-Si/ μ c-Si con eficiencias del 11,7% y del 10,4% con a-Si/a-SiGe.¹²

Estos dispositivos basados en silicio presentan los siguientes inconvenientes: *i)* reducida extensión de material que se puede obtener en forma de obleas con un grosor y pureza útiles; *ii)* coste de obtención y cristalización; *iii)* baja procesabilidad del material *iv)* nula flexibilidad y elasticidad a la hora de adaptarse sobre superficies curvas o flexibles, y *v)* fotodegradación a largo plazo por efecto Staebler-Wronski, especialmente en el silicio amorfo.¹³

Las **células solares orgánicas** se presentan como una posible alternativa a las células de silicio. Las células solares orgánicas son dispositivos fotovoltaicos basados en semiconductores orgánicos que presentan una deslocalización electrónica a lo largo de su estructura carbonada, responsable de las propiedades conductoras del sistema.¹⁴ Estas células solares se pueden clasificar en función de su constitución en células solares moleculares o poliméricas.¹⁵ Presentan cualidades muy interesantes comparadas con las células de silicio como, por ejemplo, la modulación de sus propiedades electroópticas por síntesis química, una elevada procesabilidad, bajo coste o fácil disposición por diferentes técnicas sobre superficies extensas. El procesado de estos dispositivos se realiza o bien por evaporación térmica a vacío en el caso de las células solares moleculares, o en solución de disolventes orgánicos para las poliméricas.

¹⁰ M. A. Green, *Third Generation Photovoltaic: Advanced Solar Energy Conversion*; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2003.

¹¹ N.H. Karam, R.R.King, B.T.Cavicchi, D.D.Krut, J.H.Ermer, M.Haddad, Li Cai, D.E.Joslin, M.Takahashi, J.W.Eldredge, W.T.Nishikawa, D.R.Lillington, B.M.Keyes, R.K.Ahrenkiel, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **1999**, *46*, 2116.

¹² M.Yoshimi, T.Sasaki, T.Sawada, T.Suezaki, T.Meguro, T.Matsuda, K.Santo, K.Wadano, M.Ichikawa, A.Nakajima, K.Yamamoto, *Conference Record, 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Osaka, May, 2003; 1566.

¹³ C. Lungenschmied, G. Dennler, H. Neugebauer, S. N. Sariciftci, M. Glatthaar, T. Meyer, A. Meyer, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2007**, *91*, *5*, 379.

¹⁴ M. Pope, C. E. Swenberg; *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, 2nd edn (Oxford Univ., 1999).

¹⁵ G. Li, R. Zhu, Y. Yang; *Nature Photonics*, **2012**, *6*, 153.

En 1979 se preparó el primer dispositivo de este tipo de células solares donde se utilizó una morfología de heterounión plana con una bicapa dador-aceptor entre dos electrodos (*Figura 3*).¹⁶ Este modelo presenta algunas limitaciones como, una superficie de contacto muy pequeña entre el dador y el aceptor, o la necesidad de largos tiempos de vida para el transporte de carga con el fin de asegurar que los electrones y los huecos lleguen a los correspondientes electrodos. Como alternativas de mejora se desarrollaron los dispositivos de heterounión masiva (*Figura 3*) que consisten en una mezcla de material dador y aceptor en el interior de la célula.¹⁷ La primera célula solar orgánica de heterounión masiva eficiente fue desarrollada por Heeger y Friend en 1995 usando mezclas polímero-fullereno y polímero-polímero.¹⁸

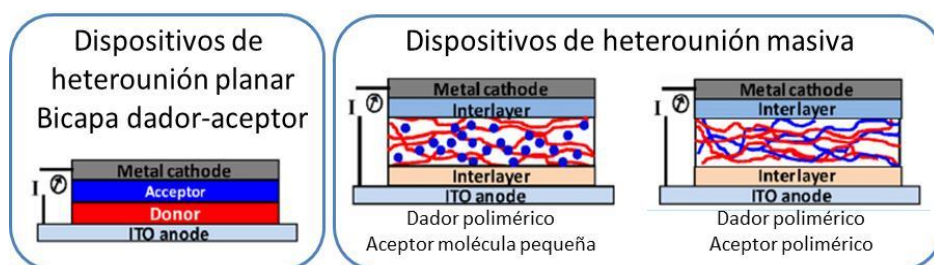


Figura 3. Representación de las posibles estructuras de células solares orgánicas.

En la actualidad, estos dispositivos han alcanzado eficiencias de conversión en torno al 10%. Con el fin de mejorar las eficiencias en estas células se ha utilizado un sistema *tándem* en el cual se combinan dos o más subcélulas con diferentes rangos de absorción (*Figura 4*).¹⁹

¹⁶ a) C. W. Tang, US patent 4, 164, 431 (1979). b) C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183.

¹⁷ M. Hiramoto, H. Fujiwara, M. Yokoyama, *J. Appl. Phys.* **1992**, 72, 3781.

¹⁸ a) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, **1995**, 270, 1789. b) J. J. M. Halls *et al.* *Nature* **1995**, 376, 498.

¹⁹ a) J. Gilot, M. M. Wienk, R. A.J. Janssen, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 143512. b) G. Li, R. Zhu, Y. Yang, *Nature Photonics*, **2012**, 6, 153. c) J. You, L. Dou, K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C. C. Chen, J. Gao, G. Li, Y. Yang, *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1446.

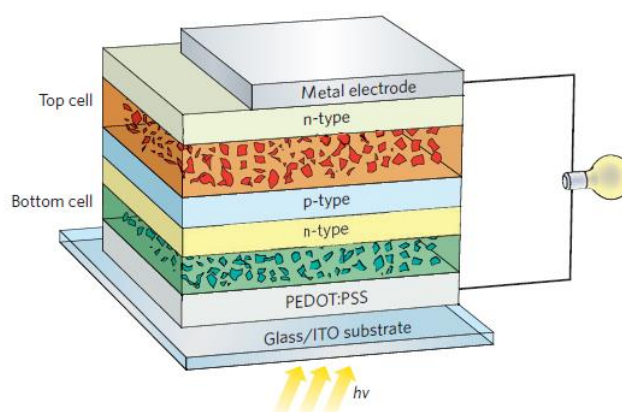


Figura 4. Representación de una célula solar orgánica tipo tándem.

Existe otra alternativa a las células solares de silicio que son las **células solares sensibilizadas por colorantes** (Dye-Sensitized Solar Cells, **DSSC**). Estas células solares han sido desarrolladas principalmente por el grupo del Prof. M. Grätzel y han demostrado unas características adecuadas como células solares eficientes y baratas para utilizarlas con aplicaciones prácticas.²⁰

²⁰ B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 353, 737.

Parámetros utilizados en las células solares

Las emisiones de luz solar que llegan a la tierra presentan un rango de longitudes de onda que abarcan desde la zona del ultravioleta y del visible hasta la zona del infrarrojo. La luz ultravioleta se filtra a través de la capa de ozono, el agua y el CO₂ absorben gran parte de la radiación infrarroja generando pequeños saltos de energía a lo largo del espectro solar. De esta forma el máximo de emisión de luz solar queda centrado en la zona del visible (*Figura 5*).

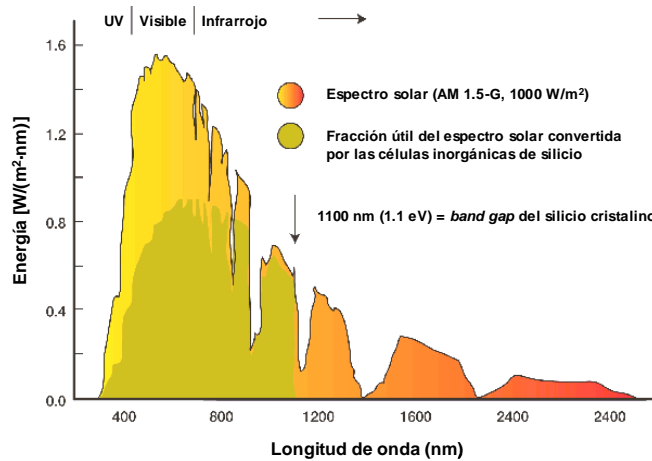


Figura 5. Representación del espectro de emisión solar

La máxima radiación solar se produce cuando el sol se encuentra en el cenit respecto de una zona de la tierra despejada, recorriendo las ondas el camino más corto a través de la atmosfera y se denomina *air mass* (AM), donde φ es el ángulo de elevación del Sol (*Ec. 1*).

$$AM = \frac{1}{\cos\varphi} \quad (Ec. 1)$$

Las condiciones estándar que se utilizan para las medidas de eficiencia en células solares son para AM = 1,5 G (global) con un ángulo $\varphi = 48,2^\circ$, como se muestra en la *Figura 6*. Cuando este espectro se normaliza, la irradiación integrada, es decir, la cantidad de radiación solar por unidad de área y tiempo, es de 1000 W/m², lo que corresponde con la intensidad de luz incidente (P_{in}).

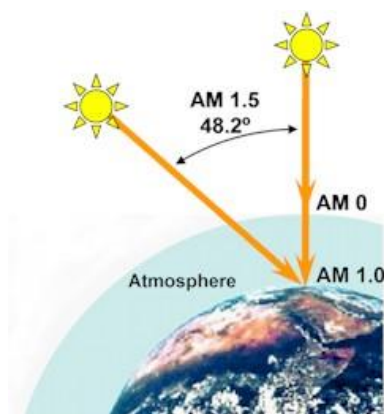


Figura 6. Representación de la potencia de iluminación de la superficie terrestre

También cabe destacar que en la luz solar hay que distinguir entre luz directa y luz difusa, siendo la luz directa el componente que puede recolectarse, incrementando la eficiencia de la célula solar debido a un incremento del voltaje de salida de la célula. Por otro lado, la luz difusa se genera debido a pérdidas de la luz solar en la atmósfera. Los materiales rugosos, como pueden ser las DSSC, son relativamente mejores para la recolección de la luz difusa que los que presentan superficies perfectamente lisas, además son menos sensibles a los movimientos del Sol.²¹

La eficiencia de conversión de energía solar en energía eléctrica se calcula en función de los siguientes parámetros: densidad de fotocorriente, medida en condiciones de corto circuito (J_{sc}), densidad de corriente a la cual no se observa voltaje; fotovoltaje de circuito abierto (V_{oc}), voltaje al cual la intensidad de corriente es cero; factor de llenado de la célula solar o fill factor (FF); e intensidad de luz incidente (P_{in}). Así, la **eficiencia de conversión global** (η) de una célula solar será, según se recoge en la Ec. 2:

$$\eta_{global} = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \quad (Ec. 2)$$

²¹ Nelson, J. *The Physics of Solar Cells*; Imperial College Press: London, **2003**.

El **factor de llenado, fill factor (FF)**, con un valor de 0 a 1, corresponde al potencial máximo de la célula solar por unidad de área entre el voltaje de circuito abierto y la densidad de corriente de corto circuito (Ec. 3) y se muestra en la Figura 7.

$$FF = \frac{P_{max}}{(J_{sc}V_{oc})} \quad (Ec. 3)$$

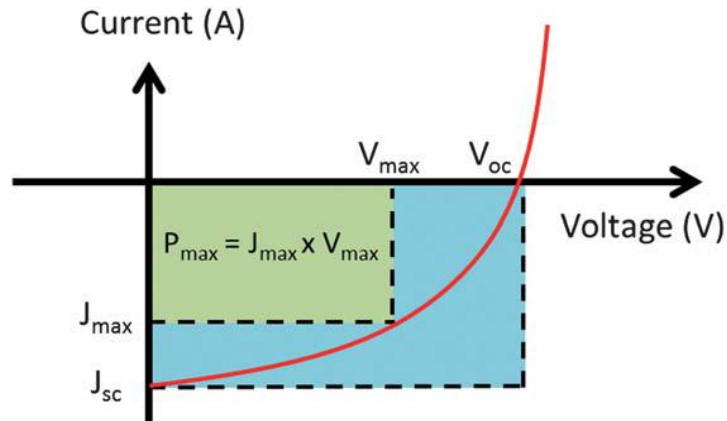


Figura 7. Diagrama de intensidad frente a voltaje para una DSSC.

Finalmente, otro valor importante en las medidas de las células solares es la eficiencia cuántica externa (*external quantum efficiency, EQE*), en el caso de células solares sensibilizadas por colorantes se denomina **eficiencia de corriente por fotón incidente** (*Incident Photon to Current Efficiency, IPCE*). Éste relaciona la densidad de fotocorriente producida en un circuito externo, bajo iluminación monocromática, con el flujo de fotones que incide sobre la célula, se expresa en función de la longitud de onda (Ec. 4).

$$IPCE = \frac{J_{sc}}{e\Phi} = \frac{J_{sc}}{e\lambda P_{in}} \quad (Ec. 4)$$

Los valores de IPCE dan información práctica sobre las eficiencias cuánticas monocromáticas de una célula solar.

2. Células solares sensibilizadas por colorante

Las tecnologías fotovoltaicas convencionales, desde el desarrollo de las células solares sensibilizadas por colorantes en 1991 por O'Reagan y Grätzel,¹⁶ han apostado por la funcionalización de dispositivos a escala molecular y nano, con valores de eficiencia de conversión de 12% para células de pequeño tamaño, y sobre 9% para minimódulos. Las DSSC ofrecen la posibilidad de diseñar dispositivos con una gran flexibilidad en forma, color y transparencia, dando lugar a nuevas oportunidades comerciales, con la perspectiva de una inversión y fabricación a bajo coste.²²

Estas células solares son un buen ejemplo de sistemas moleculares en los que, en general, la función del dispositivo es superior a la predicción basada en la suma de sus componentes.²³ Se producen complejas interacciones entre los componentes del dispositivo, especialmente en la interfase semiconductor/ /colorante/electrolito, que pueden depender de variables externas tales como la irradiación solar, la temperatura o las condiciones de trabajo del dispositivo.

2.1. Funcionamiento de una célula solar sensibilizada por colorante

Para entender el funcionamiento de una célula solar sensibilizada por colorante es imprescindible conocer sus componentes y los procesos energéticos que se producen en ésta cuando los fotones inciden sobre ella.

Una DSSC consta de tres partes principales para su funcionamiento: un colorante (S/S^*) capaz de captar luz UV-Vis, un semiconductor semiporoso con un elevado band-gap (generalmente TiO_2) y un electrolito o medio transportador de huecos (I^-/I_3^-). (Figura 8). La irradiación solar sobre el colorante promueve una fotoexcitación produciéndose una inyección de electrones desde el LUMO del colorante a la banda de conducción del semiconductor (C.B.). Al mismo tiempo, el electrolito mediante una reacción redox regenera el estado fundamental del colorante, que a su vez es regenerado por el contraelectrodo (Pt). El cierre del

²² www.dyesol.com.

²³ A. Hagfeldt, G. Boschloo, H. Lindstrom, E. Figgemeier, A. Holmberg, V. Aranyos, E. Magnusson, L. Malmqvist, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1501.

circuito genera una corriente cuyo voltaje máximo corresponde a la diferencia entre en el nivel de Fermi del semiconductor y el potencial redox del electrolito.²⁴

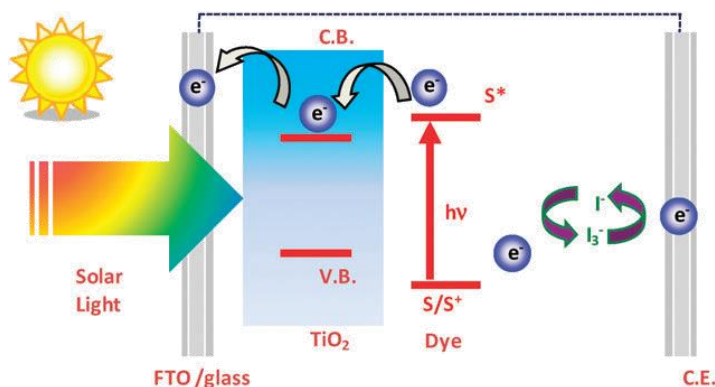


Figura 8. Representación del proceso fotovoltaico en una célula solar sensibilizada por un colorante.

Además, existen otros procesos competitivos con el efecto fotovoltaico que disminuyen la fotocorriente y el fotovoltaje máximos generados en la célula: desactivación del estado excitado del colorante (S^*) al estado fundamental (S/S^+), recombinación de carga del electrón inyectado al semiconductor (C.B.) con la especie oxidada del colorante (S^+) y recombinación de carga del electrón inyectado al semiconductor (C.B.) con el electrolito. En la Figura 9 se han representado los diferentes procesos que se producen al irradiar una célula solar sensibilizada por colorante.

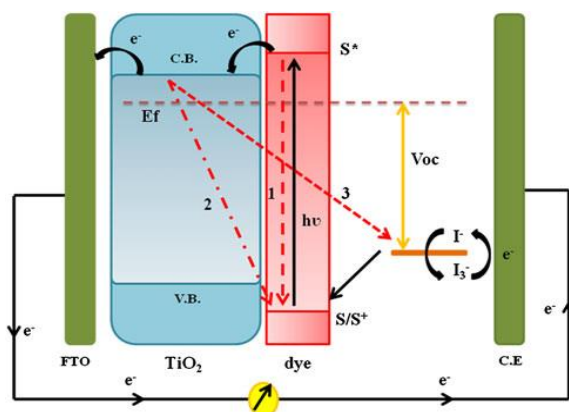


Figura 9. Diagrama de niveles de energía y los diferentes procesos de transferencia electrónica.

²⁴ M. V. Martínez-Díaz, G. de la Torre, T. Torres, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 7090.

La fotoexcitación del colorante por absorción de luz UV-Vis (proceso ultrarrápido) promueve la inyección de electrones en la banda de conducción del semiconductor. Sin embargo, para que estos dos procesos sean eficientes, la velocidad de inyección en el semiconductor debe ser superior a la velocidad de desactivación del estado excitado del colorante al estado fundamental (**1**; 10^{-8} s). Si el proceso de inyección del electrón en la banda de conducción es eficiente se transferirá rápidamente al conductor transparente (FTO) (10^{-3} s), proceso competitivo con los procesos de recombinación de carga del electrón inyectado al semiconductor con la especie oxidada del colorante (**2**; 10^{-4} s) y con el de recombinación de carga del electrón inyectado al semiconductor con el electrolito (**3**; 10^{-2} s).²⁵

Todos los procesos que se producen en una DSSC afectan a su funcionamiento y por tanto a la eficiencia de conversión de la célula. Los niveles de energía de cada componente, así como los tiempos de vida de cada una de las reacciones cinéticas que se producen son fundamentales en el diseño de nuevos colorantes que actúen como sensibilizadores. El tiempo de vida que un electrón ocupa los distintos niveles energéticos se puede modular en función de los correspondientes niveles de energía HOMO/LUMO del sensibilizador, el potencial redox del electrolito y del nivel de energía de la banda de conducción del semiconductor. Para que la inyección de electrones sea eficiente se requiere que el LUMO del colorante tenga mayor energía que la banda de conducción del TiO_2 , y que nivel de energía del HOMO del colorante sea inferior al nivel de energía del electrolito para permitir la regeneración del colorante oxidado.

²⁵ M. Victoria Martínez-Díaz, M. Ince, T. Torres, *Monatsh Chem.* **2011**, 142, 699.

2.2. Componentes principales de las células solares sensibilizadas por colorantes

Una célula solar sensibilizada por colorante consta de una capa central de un óxido semiconductor mesoporoso, compuesta por una red de nanopartículas de dicho óxido, preparado todo de manera conjunta a elevada temperatura para garantizar la estabilización de la conducción electrónica.

Esta capa mesoporosa se deposita sobre un óxido conductor transparente en un sustrato de vidrio o plástico, habitualmente óxido de estaño dopado con fluoruros (FTO, fluorine-doped tin oxide). Después de la adición de la capa del semiconductor sobre el sustrato de vidrio, se impregna con una capa del colorante y, a continuación, se deposita el electrolito, una disolución que contiene el par redox I_3^-/I^- . Finalmente, se cierra el dispositivo con un sustrato de vidrio que contiene el contra-electrodo, normalmente platino o plata (Figura 10).²⁶

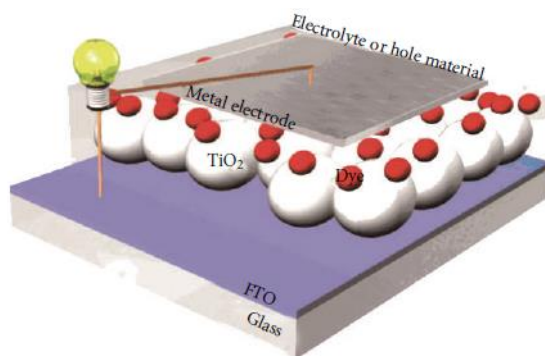


Figura 10. Esquema típico para una célula solar sensibilizada por colorante.

²⁶ Y. Qin, Q. Peng, *International Journal of Photoenergy* **2012**, 2012. 291579.

Semiconductor Nanoestructurado

Uno de los requerimientos necesarios en este tipo de materiales es que presenten una gran área interna, para que se pueda adherir en ella la monocapa del sensibilizador. Esta superficie se obtiene utilizando semiconductores con un factor de poro en torno a 10^3 . Hasta la fecha, el óxido de titanio sigue siendo el material con el que se han obtenido mayores eficiencias, también se utilizan otros óxidos, como ZnO, SnO₂, Nb₂O₅, etc.²⁷

Con el objetivo de mejorar el transporte de carga a través de estos materiales, en los últimos años, se ha intentado encontrar un equilibrio entre la morfología y la variedad de los semiconductores nanoestructurados. Se han estudiado un gran número de ensamblajes de nanopartículas con organizaciones en forma de nanotubos o nanovaras cristalinas, y así, minimizar el grosor de la capa de semiconductor y maximizar la superficie en el interior de los poros.

Los óxidos semiconductores más utilizados en DSSC se describen a continuación.

- **Dióxido de Titanio**

Es un óxido no tóxico, estable que se usa como pigmento blanco en pintura, pasta de dientes, crema solar, autolimpieza o en la industria alimentaria. En la naturaleza se encuentra en varias formas cristalinas como el rutilo, la anatasa o la brookita. La forma cristalina más estable desde el punto de vista termodinámico es el rutilo, sin embargo, para DSSC se utiliza preferentemente la anatasa, debido a que presenta una banda de conducción con una mayor energía, permitiendo mayores niveles de Fermi y mejores voltajes de circuito abierto (V_{oc}).

La porosidad ideal en este tipo de materiales es fundamental para que puedan cumplir su misión y absorban eficazmente el colorante, este valor debe de encontrarse en torno al 50-60%.

²⁷ a) T. W. Hamann, R. A. Jensen, A. B. F. Martinson, H. Van Ryswyk, J. T. Hupp, *Energy Environ. Sci.* **2008**, 1, 66. b) M. Pagliaro, G. Palmisano, R. Ciriminna, V. Loddo, *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 838. c) R. Jose, V. Thavasi, S. Ramakrishna, *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, 92, 289. d) Q. F. Zhang, C. S. Dandeneau, Z. Y. Zhou, G. Z. Cao, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 4087.

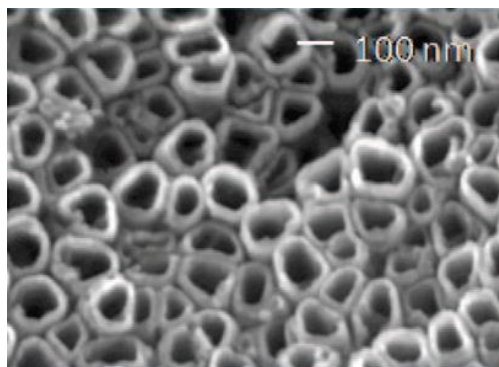


Figura 11. TiO_2 en forma de nanovaras visto por SEM.

Por ello, se han desarrollado nuevos métodos de preparación de anatasa que han dado lugar a nuevas nanoestructuras (Figura 11), como, nanovaras, nanohilos, nanoboles, nanosábanas o nanotubos, y nuevos mesoporos, tales como, aerogeles u ópalos inversos.²⁸

- **Óxido de Cinc**

El óxido de cinc (ZnO) fue uno de los primeros semiconductores que se utilizaron en la fabricación de DSSCs. Presenta un band-gap y una banda de conducción similar al dióxido de titanio en forma de anatasa, con una mayor movilidad de electrones que favorece el transporte electrónico. Su estabilidad química es menor que la del TiO_2 y se disuelve en condiciones tanto ácidas como básicas.

Sin embargo, el uso de este semiconductor se ha incrementado en los últimos años debido a su facilidad de síntesis en forma cristalina (estructura de wurtzita) con distintas morfologías, tales como, nanopartículas, nanovaras, nanotubos, nanohilos, nanosábanas, etc.²⁹

Además, debido a su menor estabilidad en condiciones muy ácidas, se ha podido usar como semiconductor para DSSC con sensibilizadores que presenten grupos de anclaje menos ácidos, de tipo hidroxilo.

²⁸ G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar; C. A. Grimes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **2006**, 90, 2011.

²⁹ Q. Zhang, C. S. Dandeneau, X. Zhou, G. Cao, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 4087.

- **Otros óxidos**

En este tipo de células solares se han utilizado también otros óxidos metálicos como semiconductores. Uno de ellos ha sido el óxido de estaño (SnO_2), estable químicamente y con una banda de conducción 0,5 eV inferior que la del TiO_2 anatasa, lo que permite su incorporación junto con colorantes con bajos niveles LUMO. Estos óxidos no presentan eficiencias muy elevadas, sin embargo, se pueden mejorar dopándolos con otros óxidos como, por ejemplo ZnO , MgO u Al_2O_3 , cuya mezcla con ZnO ha dado lugar a un óxido mixto (Zn_2SnO_4) químicamente estable, con mejores eficiencias.

Otros óxidos utilizados en estos dispositivos son el SrTiO_3 , o el Nb_2O_5 con bandas de conducción de mayor energía que la del TiO_2 anatasa y eficiencias menores.³⁰

Colorantes

Los colorantes utilizados como sensibilizadores en una DSSC deben cumplir unas características imprescindibles para que la recolección de electrones y la inyección de los mismos en el semiconductor sean óptimas.³¹

Espectro de Absorción: El espectro de absorción del colorante debe de cubrir toda la región del espectro visible y la mayor parte del infrarrojo cercano.

Grupos de Anclaje: Los sensibilizadores deben estar funcionalizados con sustituyentes capaces de formar fuertes uniones con la superficie del semiconductor. Los grupos más utilizados han sido ácidos carboxílicos, fosfónicos o fosfínicos, entre otros. Estos sustituyentes se pueden anclar de cuatro posibles maneras diferentes (*Figura 12*).³²

³⁰ P. Guo, M. A. Aegerter, *Thin Solid Films* **1999**, 351, 290.

³¹ A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6595.

³² I. López-Duarte, M. Wang, R. Humphry-Baker, M. Ince, M. Victoria Martínez-Díaz, M. K. Nazeeruddin, T. Torres, M. Grätzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1895.

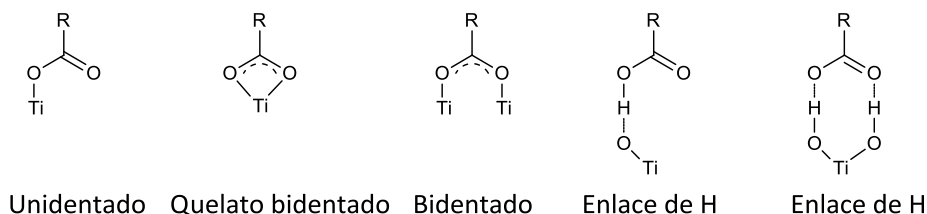


Figura 12. Posibles anclajes de un ácido carboxílico al TiO_2

Niveles de energía HOMO y LUMO: El nivel de energía del estado excitado del colorante debe ser mayor que la energía de la banda de conducción del semiconductor para que se favorezca la inyección de electrones. Por otro lado, el nivel de energía HOMO, correspondiente al estado de oxidación del colorante, debe de ser menor que el nivel de energía del par redox del electrolito para que se produzca una rápida regeneración del colorante.

Agregación: El colorante debe tener poca tendencia a formar agregados en la superficie del óxido de titanio. Para evitarlo hay que optimizar la estructura molecular del colorante o añadir coadsorbentes que prevengan la agregación.

Estabilidad: Por último, el colorante debe presentar estabilidad térmica, electroquímica y fotoquímica.

El número de compuestos que cumplen los requisitos para actuar como fotosensibilizadores es elevado, así se pueden enumerar complejos metálicos, porfirinas y ftalocianinas, o moléculas orgánicas libres de metales.

- **Complejos metálicos de coordinación**

Los complejos metálicos han sido uno de los tipos de colorantes que más intensamente se han investigado para DSSC, tienen un amplio espectro de absorción y unas propiedades fotovoltaicas muy favorables. Presentan un metal central coordinado a varios ligandos de los cuales, al menos uno, presenta un grupo de anclaje al semiconductor. En estos compuestos, la absorción de luz a longitudes de onda de la zona del visible se debe a procesos de transferencia de carga metal-ligando (MLCT), lo que hace que sea una zona importante en las propiedades del complejo.

Los ligandos coordinados al metal suelen ser derivados piridínicos tales como, bipyridinas o terpiridinas, cuyas propiedades fotofísicas y electroquímicas se pueden alterar usando diferentes sustituyentes que permite mejorar las eficiencias fotovoltaicas de la célula.

Entre los metales utilizados en este tipo de complejos hay que destacar Ru, Re, Os o Pt, sin embargo son los complejos de Ru(II) los que se han usado más frecuentemente debido a que presentan las mejores propiedades fotovoltaicas.

✓ **Los complejos de rutenio** son los colorantes más estudiados en este tipo de células fotovoltaicas, con los que se han obtenido eficiencias de conversión superiores al 10%, en condiciones de medida estándar. Se utilizaron por primera vez en 1979, usando un complejo de Ru(II) con ligandos bipyridina sustituidas por grupos carboxilo y TiO₂ monocristalino.³³ Posteriormente, Grätzel y O'Regan con un complejo de Ru trinuclear, TiO₂ mesoporoso y un electrólito en medio orgánico alcanzaron valores de eficiencia del 7,1-7,9% (Figura 13).¹⁷

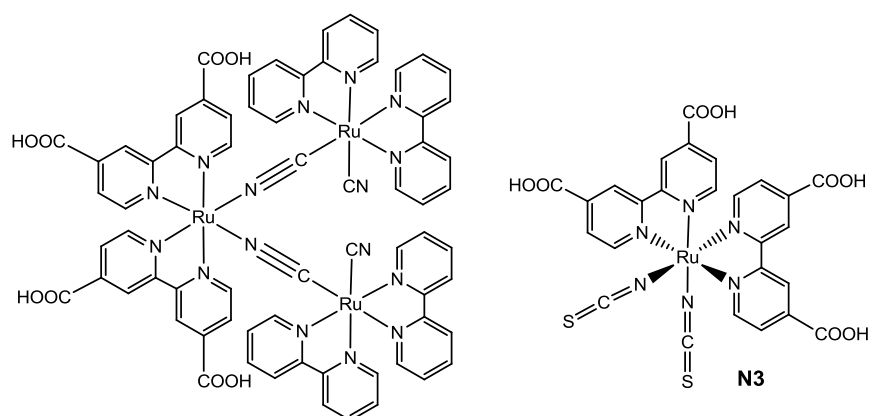


Figura 13. Primeros colorantes utilizados por M. Grätzel.

En general, los complejos de rutenio que se utilizan como colorantes están formados por varios ligandos piridínicos, más otros dos ligandos que pueden ser un átomo de halógeno o unidades de isotiocianato, como son los complejos **N3**, **N719** o **N749**, también conocido como *black dye* o

³³ S. Anderson, E. C. Constable, M. P. Dareedwards, J. B. Goodenough, A. Hamnett, K.R. Seddon, R. D. Wright, *Nature* **1979**, 280, 571.

pigmento negro (Figura 14), habiendo sido los complejos más estudiados hasta la actualidad.³⁴

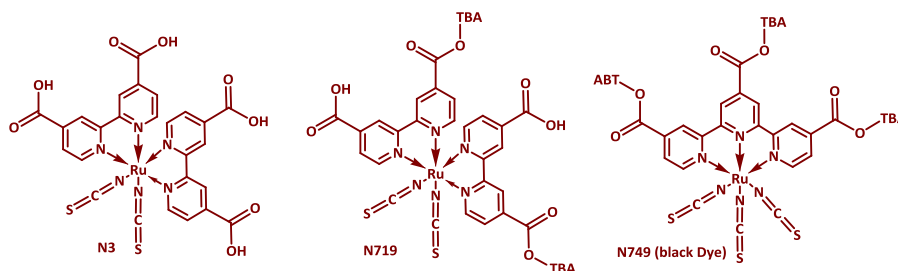


Figura 14. Estructura de los complejos de Rutenio más estudiados.

Diferentes estudios físicos realizados demuestran que en estos complejos los orbitales HOMO y LUMO se encuentran bien distribuidos sobre la molécula dejando uno de los ligandos bipiridínicos libre de funciones electrónicas (Figura 15).³⁵

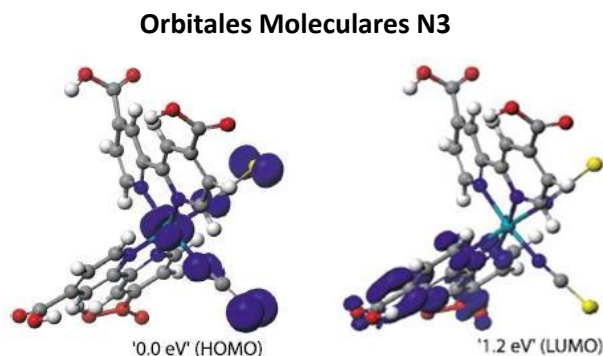


Figura 15. Distribución de los niveles energéticos del complejo de rutenio **N3**.

A pesar de las propiedades tan óptimas que muestran los complejos de rutenio, presentan una gran limitación en cuanto a la absorción en la zona del IR-cercano.

³⁴ a) M. K. Nezeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382. b) M. K. Nezeeruddin, P. Pechy, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **1997**, 1705. c) M. K. Nezeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S. M. Sakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shclor, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613. d) M. Grätzel, *J. Photochem. Photobio. C: Photochem. Rev.* **2003**, *4*, 145. e) S. W. Park, K. Lee, D. K. Lee, M. J. Ko, N. G. Park, K. Kim, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 045201. f) N. Sekar, V. Y. Gehlot, *Resonance* **2010**, *15*, 302.

³⁵ L. C. Mayor, J. B. Taylor, G. Magnano, A. Rienzo, C. J. Satterley, J. N. O'Shea, J. Schnadt, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 114701.

✓ **Otros complejos metálicos** utilizados como fotosensibilizadores presentan como núcleo iónico osmio, renio, hierro, platino o cobre. Los **complejos de osmio** han sido considerados buenos candidatos para DSSC ya que este metal presenta una banda de absorción MLCT mayor que los complejos de rutenio. Sin embargo, se ha comprobado que las células basadas en estos complejos presentan una baja eficiencia de fotocorriente porque la regeneración del estado fundamental del colorante desde el electrolito es lenta.³⁶

Los **complejos de renio y de hierro** han presentado valores de IPCE bajos con eficiencias muy deficientes.

Por otra parte, los **complejos de platino** muestran fuertes absorciones de transferencia de carga solvatocrómicas. Se ha demostrado que sus propiedades electrónicas y fotofísicas pueden modificarse en función de la diferente funcionalización de los ligandos, y así modular los niveles energéticos HOMO y LUMO. Sin embargo, su capacidad recolectora de luz a longitudes de onda mayores de 650 nm es muy pobre, dando las mayores eficiencias en torno al 3% (Figura 16).³⁷

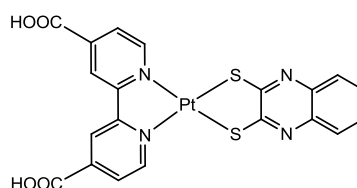


Figura 16. Complejo de Platino.

Finalmente, los **complejos de cobre(I)** fueron introducidos como colorantes para células solares porque presentan propiedades fotofísicas muy similares a los complejos de rutenio.³⁸ La utilización de complejos de

³⁶ a) D. Kuciauskas, J. E. Monat, R. Villahermosa, H. B. Gray, N. S. Lewis, J. K. McCusker, *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 9347. b) S. Altobello, R. Argazzi, S. Caramori, C. Contado, S. Da Fre, P. Rubino, C. Chone, G. Larramona, C. A. Bignozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15342.

³⁷ A. Islam, H. Sugihara, K. Hara, L. P. Singh, R. Katoh, M. Yanagida, Y. Takahashi, S. Murata, H. Arakawa, G. Fujihashi, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5371.

³⁸ N. Alonso-Vante, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, *11*, 1649.

Cu(I) con ligandos funcionalizados por sistemas altamente π -conjugados proporcionan elevados coeficientes de absorción y eficiencias del 2-3%.³⁹

- **Porfirinas y Ftalocianinas**

Las porfirinas y ftalocianinas son también buenos candidatos para DSSC. Su utilización como sensibilizadores se basa en unas excelentes propiedades, como buena estabilidad química y térmica, y coeficientes de extinción molar en la región del IR cercano, región en la cual no absorben los complejos de rutenio.

El diseño de este tipo de colorantes ha puesto de manifiesto que las mejores eficiencias las presentan sistemas tipo “*push-pull*”, es decir estructuras con dos partes bien diferenciadas, una que actúe como zona recolectora de electrones y otra parte que posea grupos de anclaje al semiconductor inorgánico.

✓ **Las porfirinas** presentan un espectro de absorción con dos bandas predominantes, una entre 400-450 nm denominada banda Soret, y otra entre 500-700 nm llamada banda Q, muestran, además, unos apropiados niveles de energía HOMO-LUMO. Estas características les permiten presentar eficientes inyecciones fotoinducidas de electrones en la banda de conducción del semiconductor. Como se ha puesto de manifiesto en los valores de eficiencia obtenidos por la porfirina **SM315** del 13%. (Figura 17).⁴⁰

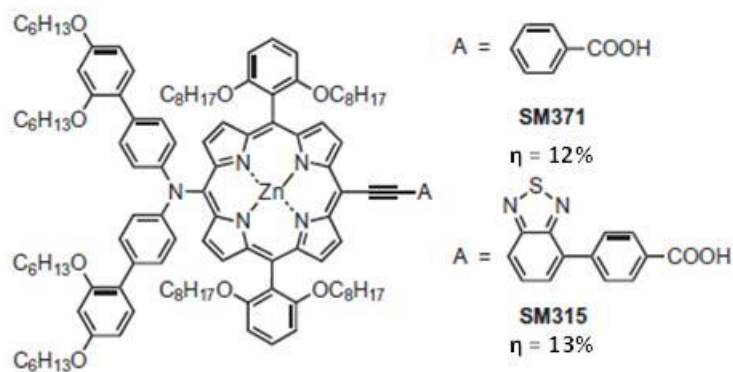


Figura 17. Estructura molecular de las porfirinas **SM315** y **SM371**.

³⁹ T. Bessho, C. Constable Edwin, M. Grätzel, A. Hernandez Redondo, E. Housecroft Catherine, W. Kylberg, K. Md. Nazeeruddin, M. Neuburger, S. Schaffner, *Chem. Commun.* **2008**, 32, 3717.

⁴⁰ S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nature Chemistry*, **2014**, 6, 242.

✓ **Las ftalocianinas**, al igual que las porfirinas, presentan propiedades recolectoras de luz mejoradas, con un amplio espectro de absorción que incluye la zona del IR-cercano, como se observa en la *Figura 18*.

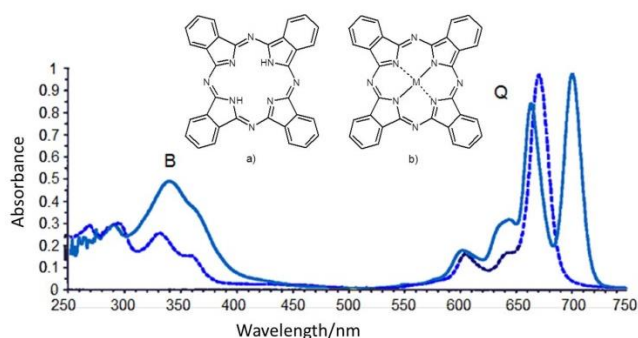


Figura 18. Espectro de absorción UV-Visible de una ftalocianina sin metal (línea continua) y de una metaloftalocianina (línea discontinua)

Uno de los principales problemas que presentan las ftalocianinas, así como las porfirinas, es su tendencia a formar agregados debido a interacciones $\pi - \pi$ sobre la superficie del semiconductor inorgánico, dando lugar a una rápida desactivación del estado excitado de la ftalocianina y, por tanto, a bajas eficiencias de conversión. Para tratar de minimizar este problema, se han diseñado y sintetizado numerosos sistemas basados en ftalocianinas, como por ejemplo sistemas asimétricos (A_3B) tipo “push-pull” con tres grupos *terc*-butilo en la periferia y un grupo carboxilo como grupo de anclaje (**TT1**), con eficiencias de conversión del 3,5%.⁴¹

⁴¹ a) J. J. Cid, J. H. Yum, S. R. Jang, M. K. Nazeeruddin, E. Martínez-Ferrero, E. Palomares, J. Ko, M. Grätzel, T. Torres, *Angew Chem Int Ed.* **2007**, *46*, 8358. b) M.-E. Ragoussi, J. J. Cid, J.-H. Yum, G. de la Torre, D. Di Censo, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, T. Torres, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 437. c) M.-E. Ragoussi, J.-H. Yum, A. K. Chandiran, M. Ince, G. de la Torre, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, T. Torres, *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 1033.

La investigación en la optimización de estos colorantes continúa, así se han seguido diferentes modificaciones estructurales sistemáticas, como de los sustituyentes de la periferia, se ha demostrado que con la introducción de grupos voluminosos en la periferia del macrociclo se minimizan los problemas de agregación. También se han modificado los grupos de anclaje obteniéndose inyecciones electrónicas más eficientes.⁴²

- **Moléculas Orgánicas**

Otros muchos compuestos orgánicos se han utilizado como colorantes para DSSC siendo una alternativa a los complejos de rutenio. Dentro de este grupo hay derivados de indolinas, carbazoles, oligotiofenos o perilenos. Compuestos con estructuras que siguen un esquema general “Dador-Aceptor” (*Figura 19*). Normalmente presentan coeficientes de extinción molar superiores que los complejos de rutenio.



Figura 19. Diseño general tipo Dador-Aceptor.

Este tipo de compuestos permite un diseño en los que se puede ajustar el espectro de absorción y los niveles de energía HOMO-LUMO, así como la separación de carga de los mismos a los requerimientos de las células solares.

En la *Figura 20* se muestra la estructura de un colorante sencillo derivado de la trifenilamina, con una excelente eficiencia de conversión de 9,1%.⁴³

⁴² a) J. J. Cid, M. García-Iglesias, J.-H. Yum, A. Forneli, J. Albero, E. Martínez-Ferrero, P. Vázquez, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, E. Palomares, T. Torres, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5130. b) M. García-Iglesias, J. J. Cid, J.-H. Yum, A. Forneli, P. Vázquez, M. K. Nazeeruddin, E. Palomares, M. Grätzel, T. Torres, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, *4*, 189. c) M. García-Iglesias, J.-H. Yum, R. Humphry-Baker, S. M. Zakeeruddin, P. Péchy, P. Vázquez, E. Palomares, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, T. Torres, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1145. d) M.-E. Ragoussi, M. Ince, T. Torres, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *29*, 6475.

⁴³ a) S. Hwang, J. H. Lee, C. Park, H. Lee, C. Kim, C. Park, M.-H. Lee, W. Lee, J. Park, K. Kim, N.-G. Park C. Kim, *Chem. Commun.* **2007**, *46*, 4887. b) A. Mishra, M. K. R. Fischer, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2474.

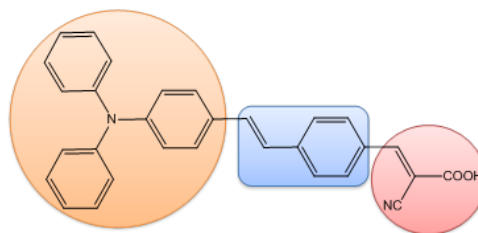


Figura 20. Estructura molecular de un colorante derivado de la trifenilamina.

Medio transportador de huecos

En las dos últimas décadas los sistemas utilizados en DSSC como medio transportador de huecos (MTH) han sido electrolitos redox líquidos, por ser los que mejores eficiencias de conversión han mostrado. Sin embargo, hay otros tipos de electrolitos muy adecuados para el funcionamiento de estas células solares dependiendo del tipo de sensibilizador que se utilice en cada caso. Se han preparado electrolitos líquidos, electrolitos en estado sólido, otros de tipo polimérico, organogeles o líquidos iónicos.

- **Electrolitos líquidos**

Los electrolitos líquidos presentan un par redox químicamente estable, en un disolvente orgánico que no afecte ni al colorante adsorbido ni al semiconductor, con una baja viscosidad para favorecer el movimiento de los electrones. Además, deben mostrar unos valores de potencial redox óptimos para la regeneración electrónica del sensibilizador.

El electrolito de yoduro (I_3^-/I^-) es el par redox más utilizado como medio transportador de huecos en DSSC. Presenta las características adecuadas para células solares basadas en complejos de rutenio con TiO_2 como semiconductor. Es un sistema muy estable en las condiciones de trabajo de estos dispositivos,⁴⁴ además presenta una regeneración electrónica muy eficiente para complejos de rutenio como **N3** o el **N719**.⁴⁵ La recombinación electrónica desde el TiO_2 al I_3^- es muy lenta debido a complicados mecanismos de transferencia multielectrónica,⁴⁶ lo cual permite que la recolección de carga sea más eficiente. Este par redox es

⁴⁴ J.W. Ondersma, T.W. Hamann, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 1533.

⁴⁵ J.N. Clifford, E. Palomares, M.K. Nazeeruddin, M. Gratzel, J.R. Durrant, *J. Phys. Chem. C.* **2007**, 111, 6561.

⁴⁶ a) G. Boschloo, A. Hagfeldt, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1819. b) J. Rowley, G.J. Meyer, *J. Phys. Chem. C.* **2009**, 113, 18444.

soluble en una gran variedad de disolventes y muestra un alto coeficiente de difusión. Presenta una absorción de luz relativamente baja, lo que reduce la competitividad de absorción con el colorante. Sin embargo, tiene ciertas limitaciones debido a su potencial redox que acota el voltaje de la célula, especialmente si se utilizan colorantes diferentes a los complejos de rutenio, y a largo plazo presenta corrosión en el contraelectrodo de platino.

Recientemente, se han preparado otros electrolitos líquidos basados en el par redox $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ en forma de complejos de cobalto portadores de ligandos de bipyridina.

Los primeros **complejos de cobalto** utilizados como medio transportador de huecos presentaron unas eficiencias de conversión del 2,2%,⁴⁷ recientemente se han alcanzado valores del 12%.⁴⁸ Este electrolito exhibe una serie de interesantes ventajas frente al electrolito de triyoduro/yoduro, así por ejemplo, en la absorción de la región del visible muestra menor competitividad (*Figura 21*).

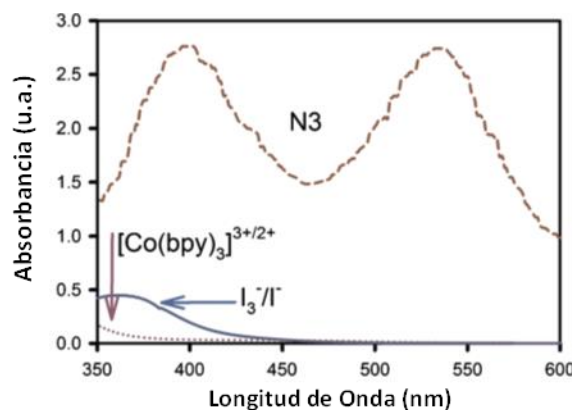


Figura 21. Espectro de absorción de un complejo de cobalto frente al sensibilizador **N3** y el electrolito de yoduro.

Por otra parte, el potencial redox del complejo de cobalto se puede modificar de manera que se adecue según el estado fundamental del colorante y así optimizar la regeneración de éste, esta modificación es factible mediante una

⁴⁷ H. Nusbaumer, J. E. Moser, S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 10461.

⁴⁸ a) A. Yella, H.-W. Lee, H.N. Tsao, C. Yi, A.K. Chandiran, M.K. Nazeeruddin, E.W.-G. Diau, C.-Y. Yeh, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science*, **2011**, *334*, 629. b) C. M. Elliott, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 188. c) S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B. F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Nature Chemistry* **2014**, *6*, 242.

variación del tipo de sustituyentes (dadores o aceptores de electrones) presentes en los ligandos del complejo. Es resaltable el cambio de spin que pueden dar los complejos de cobalto, pasando de Co(III) (spin bajo) a Co(II) (spin alto), provocando una barrera energética de 1 eV en la reorganización electrónica, y por tanto, una lenta recombinación cinética en el semiconductor.⁴⁹ Este último aspecto ha hecho que los complejos de cobalto destaquen como una buena alternativa para reemplazar al electrolito con el sistema I_3^-/I^- .⁵⁰

• Electrolitos en estado sólido

Estos electrolitos presentan especial importancia como sustitutos de los electrolitos líquidos, con ellos se evitan las evaporaciones de disolvente, pérdidas de disolución y corrosión del electrodo. El proceso fotofísico producido en las células solares es referible al originado con la utilización de electrolitos líquidos (Figura 22).⁵¹

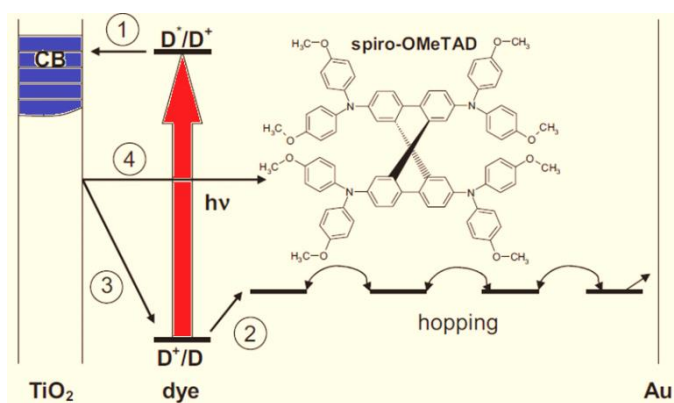


Figura 22. Diagrama energético de los procesos electrónicos en una DSSC con un electrolito en estado sólido (spiro-OMeTAD)

Sin embargo, estos electrolitos presentan un gran número de desventajas, por ejemplo, la baja conexión con la capa de semiconductor, dando lugar a regeneraciones del colorante incompletas, causando una baja fotocorriente y una pobre estabilidad.

⁴⁹a) S. Nakade, Y. Makimoto, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 3488. b) J. W. Ondersma, T. W. Hamann, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 8264.

⁵⁰ S. A. Kumar, M. Urbani, M. Medel, M. Ince, D. González-Rodríguez, A. K. Chandiran, A. N. Bhaskarwar, T. Torres, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 501.

⁵¹ a) H. J. Snaith, L. Schmidt-Mende, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3187. b) H. J. Snaith, C. Ducati, *Nano Lett.* **2010**, 10, 1259.

También, la movilidad de huecos es menor que con electrolitos líquidos, además, la dificultad que presentan para adentrarse en las capas mesoporosas del semiconductor limita el grosor a 2 μm , disminuyendo la capacidad recolectora de luz y, con ello, la eficiencia de conversión del dispositivo.

Las mayores eficiencias alcanzadas con este tipo electrolitos en estado sólido, tanto orgánicos, como inorgánicos o poliméricos, han sido valores en torno al 7%. Como los resultados obtenidos en una célula solar en la que se utilizó como sensibilizador el colorante orgánico **Y123** (derivado de la trifenilamina de tipo dador-aceptor) y como MHT un electrolito orgánico en estado sólido, spiro-OMeTAD (*Figura 23*).⁵²

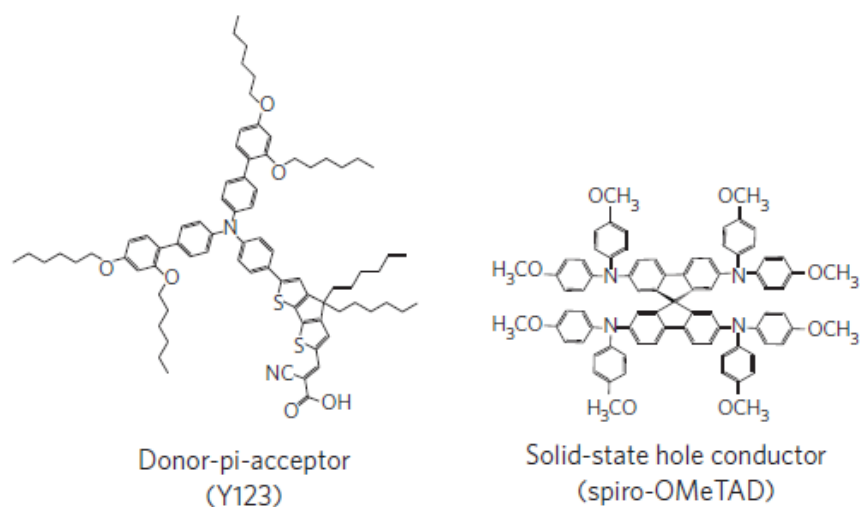


Figura 23. Estructura del colorante Y123 y del electrolito sólido spiro-OMeTAD.

⁵² B. E. Hardin, H. J. Snaith, M. D. McGehee, *Nat. Phot.* **2012**, 6, 162.

Objetivos

1. Objetivos Generales

El principal objetivo de esta tesis doctoral es el estudio de nuevos colorantes basados en complejos de Ru(II) que actúen como sensibilizadores para células solares. Se pretende diseñar, sintetizar y estudiar complejos de rutenio que presenten eficiencias de conversión global similares o mejores a las obtenidas por los diferentes colorantes descritos hasta la fecha. En el diseño de estos compuestos hay que tener en cuenta las diferentes modificaciones que se pueden llevar a cabo en su estructura y las implicaciones que pueden tener en las células solares en las que se incorporen.

Los complejos polipiridínicos de Ru(II) se pueden subdividir, desde un punto de vista estructural, en cuatro zonas bien diferenciadas, en función de los requerimientos necesarios como sensibilizador en DSC (*Figura 24*).

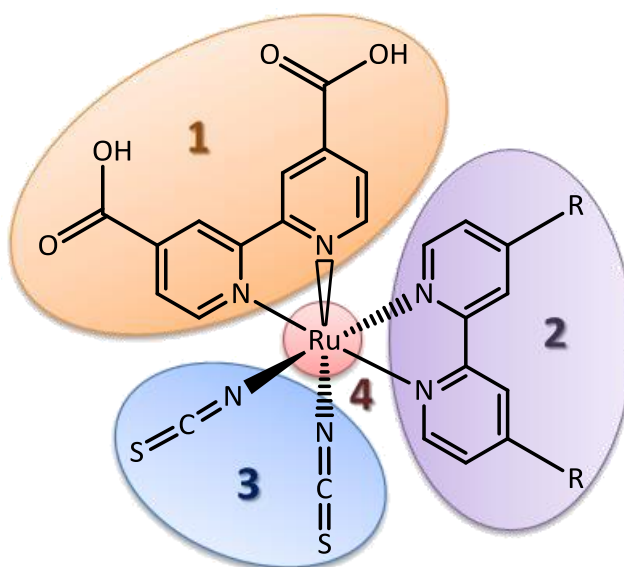


Figura 24. Estructura general de un complejo de Rutenio polipiridínico.

Zona 1: Sobre esta zona de la molécula está localizado el nivel energético LUMO. Es la parte del colorante responsable de inyectar electrones a la banda de conducción del semiconductor. Es la zona del complejo por donde se ancla al semiconductor, zona del ligando de anclaje, portador grupos de grupos funcionales de tipo ácido carboxílico.

Zona 2: Esta parte del complejo se encuentra libre de orbitales electrónicos que puedan interferir en la efectividad de la célula solar. Esto va a permitir que sobre esta parte del complejo se puedan realizar modificaciones estructurales que conlleven un aumento de la conjugación o la incorporación de sustituyentes voluminosos que influirán en factores como el coeficiente de extinción molar o la agregación del colorante sobre la superficie del semiconductor. Es la zona correspondiente al ligando secundario o auxiliar.

Zona 3: Se ubica el nivel energético HOMO del complejo, junto con el átomo metálico. Es la zona dadora de electrones cuando el fotón incide en la célula solar generándose un hueco, lo que provoca una separación de carga más eficiente. Por lo general, está formado por dos grupos isotiocianato.

Zona 4: Corresponde con el centro metálico de Ru(II) y no va sufrir ninguna modificación estructural. Es responsable de la banda de absorción de transferencia metal-ligando.

Partiendo de esta base, son numerosos los cambios estructurales realizados sobre los complejos de Ru(II) con el objetivo de mejorar los valores de eficiencia de conversión de las células solares sensibilizadas con ellos, llegando a alcanzar eficiencias en torno al 12%. En el *Diagrama 1* se muestran cuáles han sido las zonas de estos complejos que preferentemente se han modificado y las mejores eficiencias obtenidas en cada caso.⁵³

⁵³ J.-F. Yin, M. Velayudhama, D. Bhattacharyaa, H.-C. Linb, K.-L. Lua, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 3008.

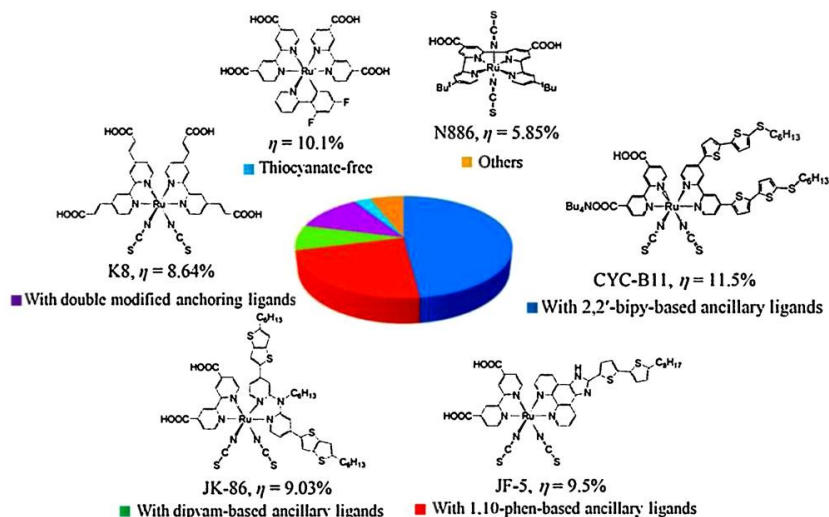


Diagrama 1. Complejos de Ru(II) con las mayores eficiencias de conversión alcanzadas hasta el 2012.

Como se puede observar, las modificaciones más habituales se han realizado en la zona 2 (ligando secundario) del complejo. Se han variado tanto los sustituyentes de los ligandos de los anillos de bipyridina (*en azul*), como se han cambiado los ligandos bipyridínicos por otros ligandos derivados de piridina (*en rojo y verde*). Recientemente, se han empezado a realizar un gran número de modificaciones en la zona 3, a pesar de ser una de las zonas más delicadas dentro del complejo tanto desde un punto de vista físico (ubicación de los electrones) como químico. Se trata de ligandos monodentados, que pueden sustituirse fácilmente por ligandos bidentados y ambidentados, y que pueden coordinarse tanto por el nitrógeno como por el azufre.⁵⁴ Un complejo obtenido en los últimos años por modificación de las zonas 2 y 3 es el representado en la *Figura 25* (complejo **YE05**), colorante que ha mostrado buenos valores de eficiencia de conversión.⁵⁵

⁵⁴ M. K. Nazeeruddin, E. Baranoff, M. Grätzel, *Solar Energy* **2011**, 85, 6, 1172.

⁵⁵ T. Bessho, E. Yoneda, J.-H. Yum, M. Guglielmi, I. Tavernelli, H. Imai, U. Rothlisberger, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5930.

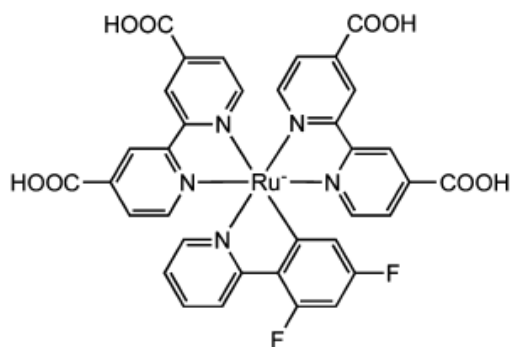


Figura 25. Estructura del complejo de Ru(II) **YE05**.

Esta tesis está dirigida al estudio de las modificaciones realizadas en las zonas 1 y 2 de complejos de Ru(II) que actúan como sensibilizadores en células solares orgánicas.

2. Síntesis de los complejos polipiridínicos de Ru(II) funcionalizados con grupos voluminosos

Los complejos de Ru(II)-bipiridina **C106** y **CYC-B11** son los colorantes que mejores eficiencias de conversión han presentado hasta la fecha como sensibilizadores de células solares, con valores superiores al 11% (Figura 26).⁵⁶

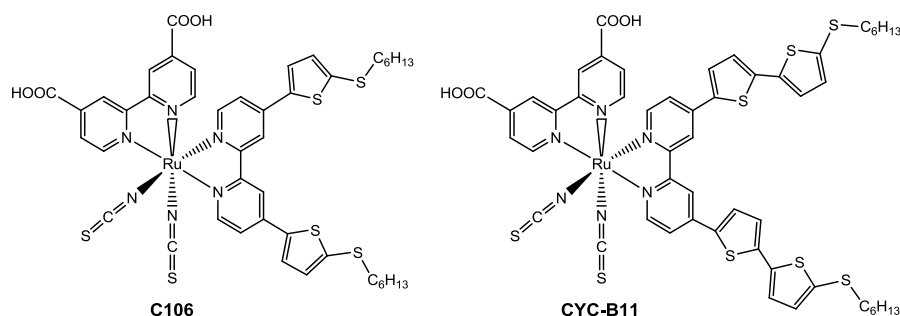


Figura 26. Complejos de Ru(II) **C106** y **CYC-B11**.

⁵⁶ a) C. Y. Chen, M. Wang, J. Y. Li, N. Postrakulchote, L. Alibabaei, C. Ngoc-Le, J. D. Decoppet, J. H. Tsai, C. Grätzel, C. G. Wu, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *AcsNano* **2009**, 3, 3103. b) M. Wang, J. Liu, N. Cevey-Haas, S. J. Moona, P. Liska, R. Humphry-Baker, J. E. Moser, C. Grätzel, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Nano Today* **2010**, 5, 16.

Tomando estos compuestos como referencia, uno de los objetivos de esta tesis es la preparación de nuevos complejos de Ru(II)-bipiridina derivados de los anteriores en los que se modificarán los sustituyentes del ligando secundario de los complejos. Se pretenden introducir cadenas alquílicas ramificadas con el objetivo de aumentar el carácter hidrófobo de la molécula, este incremento de la hidrofobia podrá permitir una reducción en la formación de agregados del colorante sobre la superficie del semiconductor, además de disminuir los procesos de recombinación electrónica con el electrolito.

Se incorporarán dos tipos de ramificaciones sobre la subunidad de bipiridina del ligando secundario, se estudiarán cómo influyen estas modificaciones en la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos. (Figura 27).

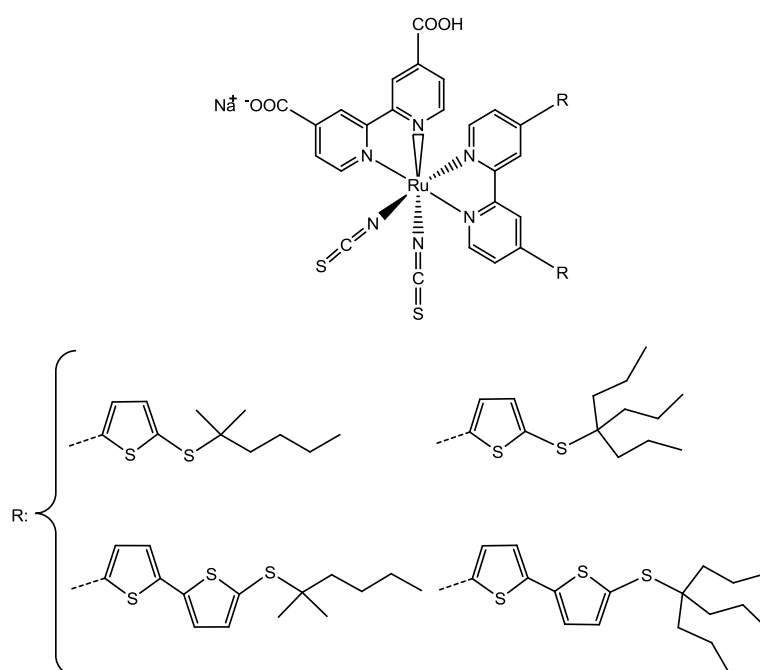


Figura 27. Nuevos complejos derivados de **C106** y **CYC-B11** con diferentes ramificaciones.

3. Síntesis de los complejos polipiridínicos de Ru(II) funcionalizados con Tienilenvinilenos

Otro de los objetivos de este trabajo es la síntesis de complejos de rutenio en los que se incorporarán unidades de tienilenvinileno (nTV) en los ligandos secundarios. En ellos se pretenden aunar las ventajas de complejos de Ru(II)-bipiridina como colorantes, con las previsibles capacidades recolectoras de los grupos tienilenvinileno en base a su elevada deslocalización electrónica, con el aumento del rango de absorción y de los coeficientes de extinción molar.

Los derivados de nTV son estructuras oligoméricas formadas por grupos tiofeno unidos entre sí mediante dobles enlaces (*Figura 28*). Los anillos de tiofeno pueden estar sustituidos en las posiciones 3 y 4.

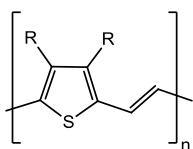


Figura 28. Estructura de los tienilenvinilenos.

Se realizarán dos tipos de estudios, en uno de ellos se utilizarán derivados de nTV con cadenas alquílicas en los sustituyentes –R y distintos valores de n , y en el otro, la longitud permanecerá fija y los sustituyentes presentarán heteroátomos de oxígeno o de azufre entre los anillos de tiofeno y las cadenas alquílicas que proporcionarán una mayor riqueza electrónica en el oligómero (*Figura 29*).

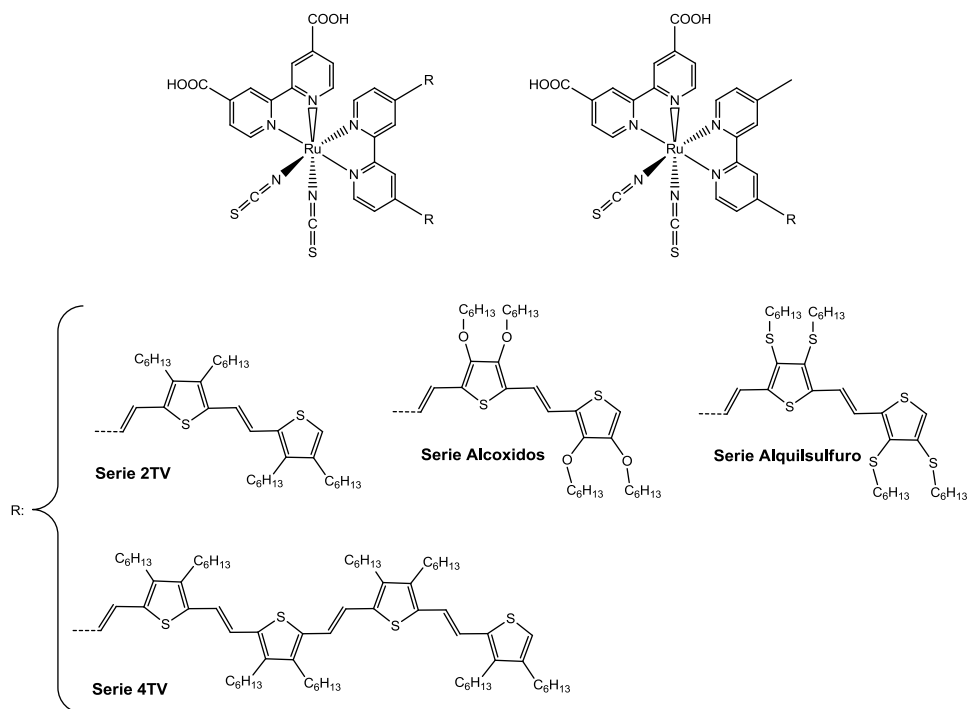


Figura 29. Complejos Ru(II)-bipiridina con oligómeros de tienilenvinileno

4. Síntesis de los complejos polipiridínicos de Ru(II) con diferentes grupos de anclaje

Por último, se prepararán nuevos complejos en los que se modificará el ligando de anclaje para tratar de conseguir una mayor eficiencia en la inyección de los electrones al semiconductor, sin que disminuya el carácter hidrófobo del colorante.

Se sintetizarán complejos con grupos en el ligando de anclaje de tipo carboxivinileno, derivados de los complejos descritos **K8** y **K9**,⁵⁷ y de tipo carboxietinileno, carboxi-*p*-fenilenoetinileno y carboxi- α -cianovinileno (Figura 30). Como ligandos secundarios se utilizarán los mismos ligandos de bipyridina que en

⁵⁷ a) C. Klein, M.K. Nazeeruddin, P. Liska, D. Di Censo, N. Hirata, E. Palomares, J.R. Durrant, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 178. b) Md. K. Nazeeruddin, C. Klein, P. Liska, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1460.

los complejos **C101**, **C106**, **CYC-B1** y **CYC-B11**, con los que se obtuvieron las mejores eficiencias para el grupo de anclaje de tipo carboxilo.⁵⁸

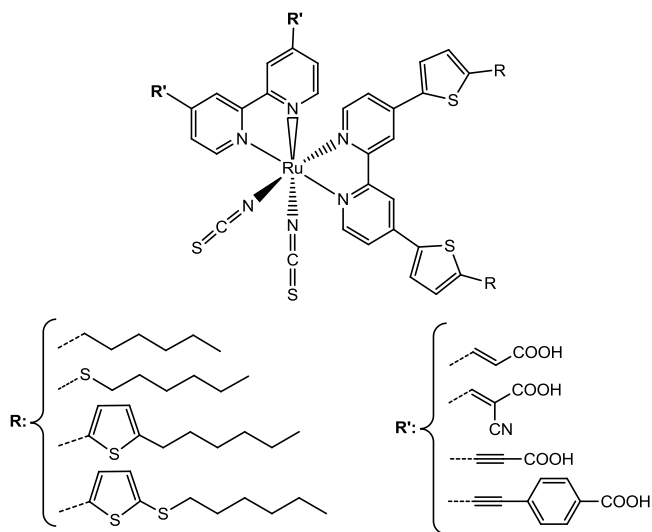


Figura 30. Complejos Ru(II)-bipiridina con diferentes grupos de anclaje.

⁵⁸ a) C. Y. Chen, S. J. Wu, C. G. Wu, J. G. Chen, K. C. Ho, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5822. b) Y. Cao, Y. Bai, Q. Yu, Y. Cheng, S. Liu, D. Shi, F. Gao, P. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 6290. c) F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. Wang, X. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10720.

Capítulo 1. *Complejos
polipiridínicos de Ru(II)
con grupos voluminosos.*

1.1 Introducción

En últimas las décadas, los complejos polipiridínicos de rutenio heterolépticos han mostrado gran interés como colorantes actuando de sensibilizadores en células solares. Este tipo de compuestos exhiben excelentes propiedades debido a las diferentes modificaciones que se pueden realizar en los ligandos bipiridínicos proporcionándoles una gran versatilidad. Así, pueden dar lugar a un incremento del coeficiente de extinción molar, una disminución de la agregación del colorante en la superficie del semiconductor y una optimización de los potenciales redox del sensibilizador. Estas mejoras son consecuencia de la localización de los orbitales HOMO y LUMO, situados concretamente sobre los ligandos isotiocianato y el ligando bipiridínico portador de los grupos de anclaje al semiconductor, respectivamente

La incorporación de diferentes sustituyentes para la modificación de los ligandos secundarios de los complejos de Ru(II) tiene dos objetivos principales, la introducción de cierto carácter hidrofóbico que promueve la disminución en el proceso de recombinación de carga, y el aumento de la conjugación electrónica para mejorar la absorción y el rendimiento fotovoltaico. La presencia de grupos hidrofóbicos permite una reducción de la agregación en la superficie del semiconductor y minimiza la recombinación electrónica entre el semiconductor y el electrolito, debido a la película hidrofóbica que se forma entre ellos que impide la aproximación del electrolito líquido a las zonas de anclaje de los complejos en el semiconductor inorgánico. Se ha demostrado que la elevada estabilidad térmica que presenta el colorante **Z907** (Figura 31) es consecuencia de la presencia de cadenas hidrofóbicas en uno de los ligandos bipiridina del complejo de Ru(II).⁵⁹

⁵⁹ a) S. M. Zakeeruddin, M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Péchy, P. Quagliotto, C. Barolo, G. Viscardi, M. Grätzel, *Langmuir* 2002, **18**, 952. b) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, I. Exnar, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2002**, 2972. c) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-baker, J. E. Moser, M. Grätzel, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2101. d) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, M. Grätzel, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 498.

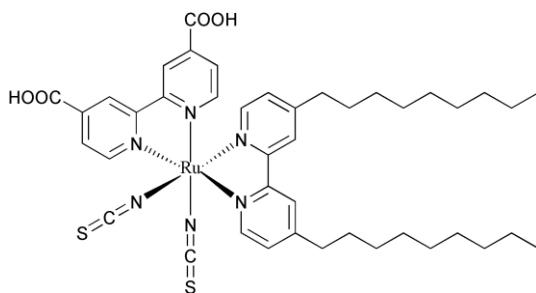


Figura 31. Estructura molecular del colorante hidrofóbico **Z907**.

La introducción de sustituyentes aromáticos, como grupos fenilos o grupos tiofenos, con el consiguiente aumento de la extensión de la conjugación en los ligandos secundarios de los complejos de Ru(II), favorece el desplazamiento de la banda de transferencia de carga metal-ligando a zonas menos energéticas, permitiendo que la absorción llegue hasta la zona del infrarrojo. Basados en este idea se han preparado una serie de complejos de Ru(II) con eficiencias superiores comparados con el colorante **N3**. En la Figura 32 se muestran dos de estos colorantes con eficiencias de conversión global en torno al 10%.⁶⁰

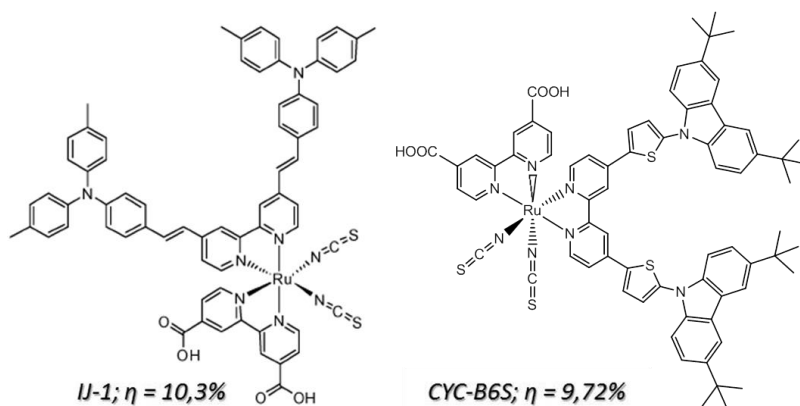


Figura 32. Estructura molecular de los sensibilizadores **II-1** y **CYC-B6S**.

Asimismo, la introducción de grupos dadores tipo antena mejorará la recolección de luz debido a que presentan altos coeficientes de extinción molar, que además dará lugar a la aparición de una nueva banda de absorción en el espectro de UV-Vis del ligando secundario debido a transferencias $\pi-\pi^*$. Estos complejos de

⁶⁰ a) C.-Y. Chen, J.-G. Chen, S.-J. Wu, J.-Y. Li, C.-G. Wu, K.-C. Ho, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7342. b) J.-H. Yum, I. Jung, C. Baik, J. Ko, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 100.

rutenio serán más ricos en electrones, logrando una inyección de carga más eficiente.⁶¹

Los complejos Ru(II) en los que una de las subunidades bipiridina está funcionalizada por sustituyentes que combinan grupos tiofeno y cadenas alquílicas son los que, hasta el momento, han presentado mayores eficiencias de conversión global para dispositivos DSSC. Algunos de estos compuestos se han representado en la *Figura 33*.⁶²

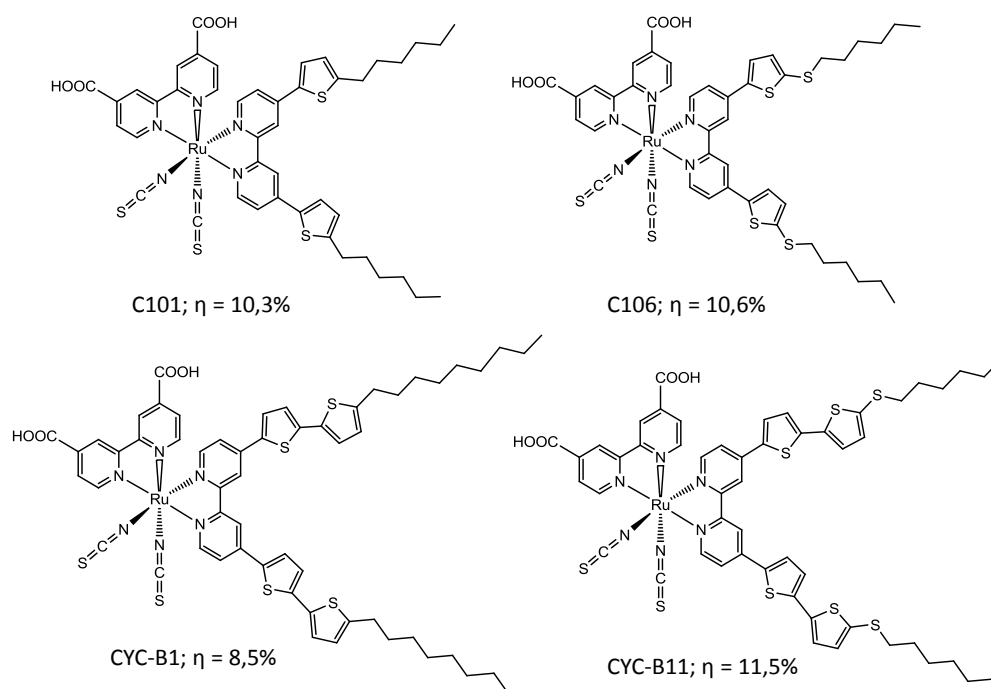


Figura 33. Estructura de los colorantes C101, C106, CYC-B1 y CYC-B11.

⁶¹ a) H. Choi, C. Baik, S. Kim, M. S. Kang, X. Xu, H. S. Kang, S. O. Kang, J. Ko, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *New J. Chem.* **2008**, 32, 2233; b) F. F. Gao, Y. M. Cheng, Q. J. Yu, S. Liu, D. Shi, Y. H. Li, P. Wang, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 2664; c) A. Abbotto, N. Manfredi, *Dalt. Trans.*, **2011**, 40, 12421. d) J. Xu, H. Wu, X. Jia, D. Zou, *Chem. Comm.*, **2012**, 48, 7793.

⁶² a) Y. Cao, Y. Bai, Q. Yu, Y. Cheng, S. Liu, D. Shi, F. Gao, P. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 6290. b) F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. Wang, X. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10720. c) M. Wang, J. Liu, N. Cevey-Ha, S. J. Moon, P. Liska, R. Humphry-Baker, J. E. Moser, C. Grätzel, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Nano Today* **2010**, 5, 169. d) C. Y. Chen, S. J. Wu, C. G. Wu, J. G. Chen, K. C. Ho, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5822. e) C. Y. Chen, M. Wang, J. Y. Li, N. Pootrakulchote, L. Alibabaei, C. Ngoc-Le, J. D. Decoppet, J. H. Tsai, C. Grätzel, C. G. Wu, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *AcsNano* **2009**, 3, 3103.

Considerando estos conceptos, carácter hidrofóbico y aumento de la conjugación electrónica debido a los grupos tiofeno sobre la bipyridina secundaria, se han preparado colorantes como **C101** y **C106**. Al comparar los espectros de UV-Vis de los mismos con el del complejo **Z907** (Figure 34) se observa un incremento en el coeficiente de extinción molar, además de un desplazamiento hacia el rojo.^{62a}

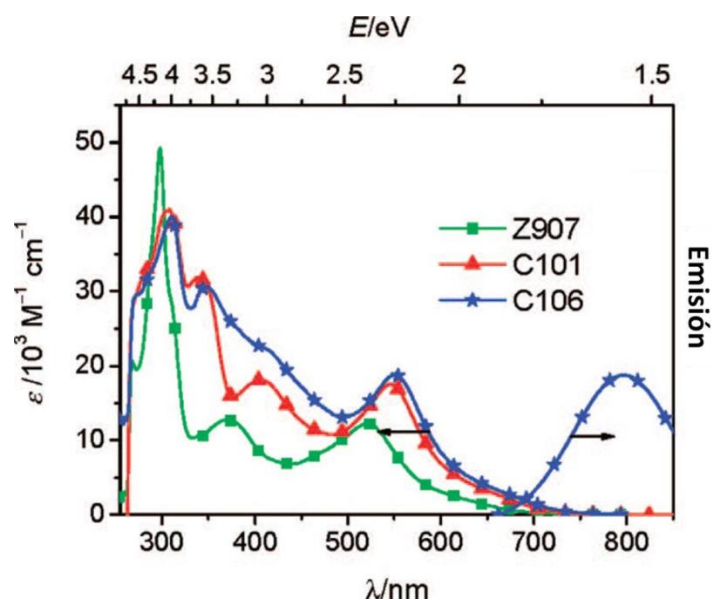


Figura 34. Absorción electrónica de los complejos **Z907**, **C101** y **C106** en DMF y espectro de emisión del complejo **C106**.

Por otra parte, la observación de los UV-Vis de **CYC-B1** y **CYC-B11** pone de manifiesto que la presencia de un grupo alquilsulfuro sobre uno de los anillos de tiofeno aumenta la conjugación, y por tanto, el coeficiente de extinción molar, además de producir un ligero desplazamiento batocrómico (Figure 35).^{62e}

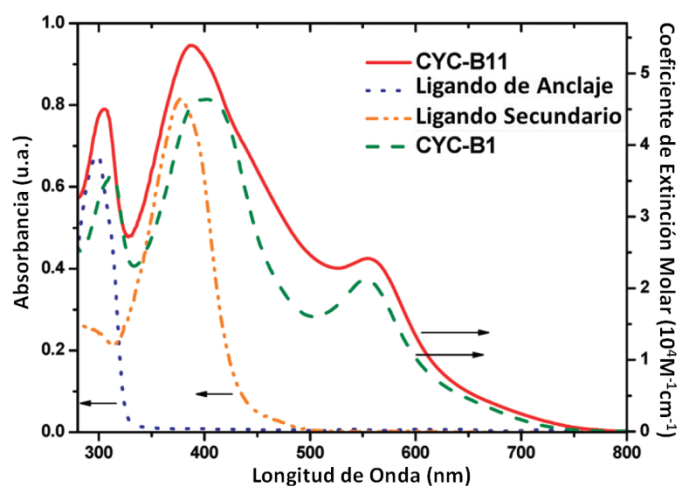


Figura 35. Espectro de absorción electrónica de los complejos **CYC-B1** y **CYC-B11** en DMF.

Esto muestra que los complejos de rutenio anfífilos con sustituyentes que combinan un grupo rico en electrones con otro hidrofóbico dan lugar a sensibilizadores con una excelente capacidad recolectora de luz, altas eficiencias y elevada estabilidad térmica cuando tenemos dispositivos que usan electrolitos líquidos.

1.2 Antecedentes

Una de las principales líneas de investigación de nuestro grupo de trabajo está dirigida a la síntesis de nuevos compuestos que actúen como sensibilizadores en células solares híbridas.⁶³ Así, se han preparado complejos de Ru(II)-bipiridina derivados del complejo **C101**. En estos compuestos se han introducido cadenas alquílicas ramificadas en lugar de cadenas lineales sobre el ligando bipiridina secundario para minimizar la formación de agregados en la superficie del semiconductor (Figura 36).⁶⁴

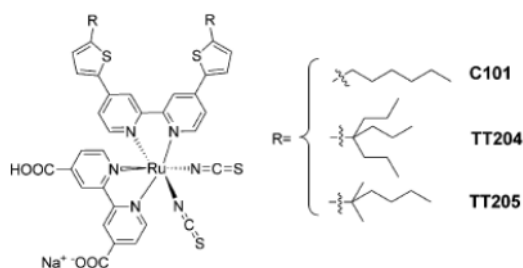


Figura 36. Estructura de los colorantes **C101**, **TT204** y **TT205**.

La formación de agregados moleculares debido a las interacciones π - π intramoleculares da lugar a un apilamiento que impide la adsorción de todas las moléculas en la superficie del semiconductor, lo que provoca un efecto negativo en el rendimiento del dispositivo.⁶⁵ Para minimizar la agregación molecular, normalmente se suele adicionar a la disolución algún co-adsorbente, otra alternativa es introducir grupos voluminosos en la estructura de la molécula que impidan el apilamiento. En DSSC suelen utilizarse co-adsorbentes que además cambien los valores de los niveles de energía del semiconductor provocando así una alteración de los valores de V_{OC} y J_{SC} . (Figura 37).⁶⁶

⁶³ a) B. Verreet, B. P. Rand, D. Cheyns, A. Hadipour, T. Aernouts, P. Heremans, A. Medina, C. G. Claessens, T. Torres, *Adv. Energy Mater.* **2011**, 1, 565; b) M.-E. Ragoussi, J.-J. Cid, J.-H. Yum, G. de la Torre, D. Di Censo, M. Grätzel, Md. K. Nazeeruddin, T. Torres, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 4375; c) M.-E. Ragoussi, J.-H. Yum, A. K. Chandiran, M. Ince, G. de la Torre, M. Grätzel, Md. K. Nazeeruddin, T. Torres, *ChemPhysChem* **2014**, 15, 1033.

⁶⁴ M. García-Iglesias, L. Pellejà, J.-H. Yum, D. González-Rodríguez, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, J. N. Clifford, E. Palomares, P. Vázquez, T. Torres, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 1177.

⁶⁵ S. Tatay, S. A. Haque, B. O'Regan, J. R. Durrant, W. J. H. Verhees, J. M. Kroon, A. Vidal-Ferran, P. Gavina, E. Palomares, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 3037.

⁶⁶ R. Katoh, A. Furube, M. Kasuya, N. Fuke, N. Koide, L. Han, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 3190.

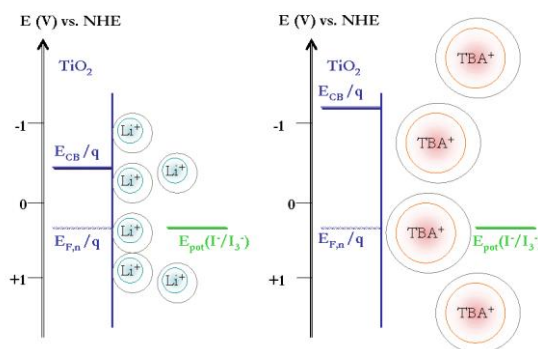


Figura 37. Diagrama esquemático de los niveles de energía del TiO_2 en presencia de aditivos de Li^+ y TBA^+ .

En general, los co-adsorbentes más utilizados en este tipo de células solares son sales de litio o de tetrabutilamonio, 4-*tert*-butilpiridina (4TBP) o ácido 3 α -7 α -dihidroxi-5 β -cólico (CHENO). Estos aditivos se introducen junto con el electrolito líquido y su función principal es la de modular los niveles de energía del semiconductor. Las moléculas de CHENO (Figura 38) se utilizan, además para prevenir la agregación del colorante en la superficie del semiconductor, como consecuencia del grupo carboxilo que poseen, que se ancla a la superficie del TiO_2 y de esta forma se introduce entre las moléculas de sensibilizador rompiendo los agregados que se puedan formar.⁶⁷ Con la adición de CHENO se mejora la inyección electrónica, se facilita la disminución de la recombinación de carga y, por lo tanto, genera un aumento de la fotocorriente y el fotovoltaje.

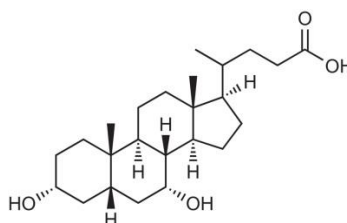


Figura 38. Estructura del co-adsorbente CHENO.

Otra alternativa utilizada para prevenir la formación de agregados en los colorantes para DSSC es la funcionalización de los mismos con sustituyentes voluminosos en posiciones adecuadas. Sin embargo, hasta el momento esta estrategia no se había utilizado en complejos de rutenio. La introducción de grupos voluminosos en complejos de Ru(II) además de reducir la agregación, también va a incrementar el

⁶⁷ a) N. R. Neale, N. Kopidakis, J. Van de Lagemat, M. Grätzel, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 23183.

carácter hidrofóbico del sensibilizador. Por otra parte, la disminución de la agregación con este tipo de sustituyentes puede permitir que se reduzca la concentración de co-adsorbentes e incluso se podría llegar a suprimir su uso.

Nuestro grupo ha desarrollado nuevos complejos de Ru(II)-bipiridina derivados del complejo **C101** en los que se han introducido cadenas alquílicas ramificadas sobre uno de los ligandos bipiridina para disminuir la agregación del colorante en la superficie del semiconductor, complejos **TT204** y **TT205**.⁵⁹ En la *Figura 39* se han representado los espectros de absorción y emisión de los tres complejos. En la zona del visible se puede observar la presencia fuertes absorciones debidas las transiciones de transferencia de carga metal-ligando.

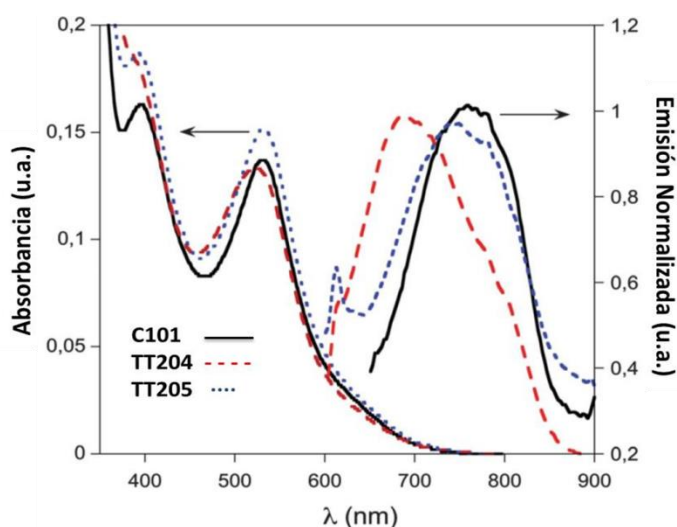


Figura 39. Espectros de absorción y emisión de los complejos **C101**, **TT204** y **TT205** en etanol.

Los estudios de los valores fotovoltaicos en los dispositivos DSSC con **TT204** y **TT205** muestran que estos nuevos colorantes exhiben altos valores de fotocorriente, incluso en ausencia de co-adsorbentes como CHENO, aunque son inferiores a los presentados por **C101**. (*Tabla 1*).

Colorante	J_{sc} (mA·cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)	Observaciones
C101	17.94	0.778	78.5	11.0	Datos de Gao et al.
TT204	18.22	0.682	72.2	8.97	1mM CHENO 12+5 μ m TiO ₂
TT204	14.93	0.664	70.9	7.03	sin CHENO 6+5 μ m TiO ₂
TT204	15.05	0.678	71.3	7.32	1 mM CHENO 6+5 μ m TiO ₂
TT205	18.69	0.715	73.4	9.81	1 mM CHENO 12+5 μ m TiO ₂
TT205	15.74	0.684	70.8	7.62	sin CHENO 6+5 μ m TiO ₂
TT205	15.85	0.698	70.8	7.84	1 mM CHENO 6+5 μ m TiO ₂

Tabla 1. Detalle de los parámetros fotovoltaicos de los dispositivos DSSC con **C101**, **TT204** y **TT205**.

Los valores de eficiencia de conversión obtenidos, con y sin presencia de CHENO, son menores que para **C101**, se ha postulado que sea consecuencia de un mal empaquetamiento de los mismos sobre la superficie del TiO₂.

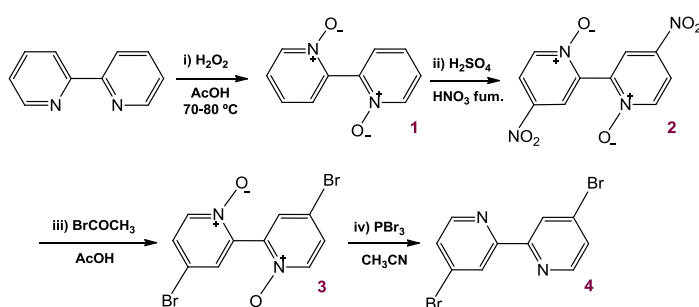
1.3 Resultados y discusión

1.3.1 Síntesis y caracterización

Síntesis de los ligandos bipyridínicos

La preparación de los ligandos bipyridínicos secundarios se llevó a cabo mediante reacciones de acoplamiento cruzado entre la 4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina y los correspondientes derivados de tiofeno.

La síntesis de 4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina (**4**) se realizó adaptando un protocolo de síntesis desarrollado anteriormente por Sheldon *et. al.* para la 4,4'-dicloro-2,2'-bipiridina, como se muestra en el *Esquema 1*.⁶⁸



Esquema 1. Síntesis de la 4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina (4).

El compuesto **1** se preparó por oxidación de 2,2'-bipiridina utilizando peróxido de hidrógeno en ácido acético, posteriormente se purificó por precipitación con acetona, seguido de recristalización con agua destilada en caliente (rendimiento del 83%).⁶⁹ A continuación, una reacción de nitración de **1** con ácido nítrico fumante en ácido sulfúrico condujo al derivado **2** con un rendimiento del 66%.⁷⁰ Una sustitución de los grupos nitro por átomos de bromo con bromuro de acetilo en ácido acético glacial dio lugar al derivado **3** con un rendimiento del 62%.⁷¹ Finalmente, se obtuvo la 4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina (**4**), por tratamiento con tribromuro de fósforo en acetonitrilo, por eliminación de los grupos N-óxido presentes en **3** (50%).⁷¹

⁶⁸ G.-J. ten Brink, I. W. C. E. Arends, M. Hoogenrad, G. Verspui, R. A. Sheldon, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 497.

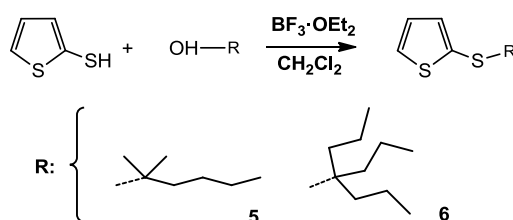
⁶⁹ D. Zhang, J. P. Telo, C. Liao, S. E. Hightower, E. L. Clennan, *J. Phys. Chem.* **2007**, 111, 13567.

⁷⁰ P. Kavanagh, D. Leech, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 121.

⁷¹ H. Staats, F. Eggers, O. Haß, F. Fahrenkrug, J. Matthey, U. Lüning, A. Lützen, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 28, 4777.

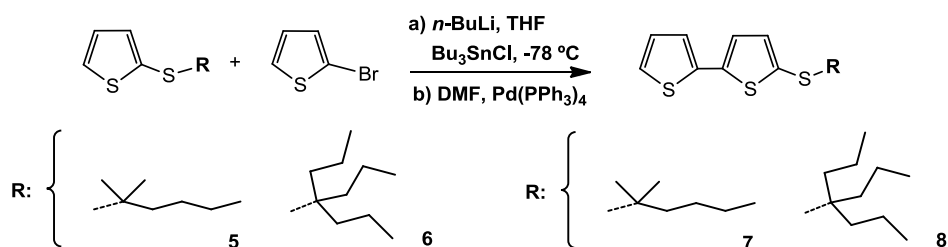
Por otra parte, se prepararon cuatro derivados de tiofeno formados por uno o dos anillos de tiofeno sustituidos con cadenas alquilsulfuro (*Esquemas 2 y 3*).

Los derivados **5** y **6** se sintetizaron por S-alkilación del 2-tiofenotiol en presencia de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, utilizando como agente alquilante el correspondiente hidroxialcano, 2-metil-2-hexanol ó 4-propil-4-heptanol. Se obtuvieron con rendimientos del 62% y 55%, respectivamente, después de purificación por cromatografía en columna.⁷²



Esquema 2. Síntesis de los derivados de tiofeno 5 y 6.

Seguidamente se abordó la síntesis de los compuestos **7** y **8** utilizando reacciones de acoplamiento de Stille. Se prepararon los estannanos derivados de **5** y **6** por litación regioselectiva con *n*BuLi en THF a baja temperatura y posterior reacción con cloruro de tributilestaño. Los estannanos se hicieron reaccionar con 2-bromotiofeno por acoplamiento cruzado utilizando $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ como catalizador en DMF y calefacción a reflujo durante 24 horas. Estos compuestos se purificaron por cromatografía en columna [SiO_2 y hexano/ CHCl_3] obteniéndose **7** y **8** con rendimientos 52% y 65%, respectivamente.⁷³

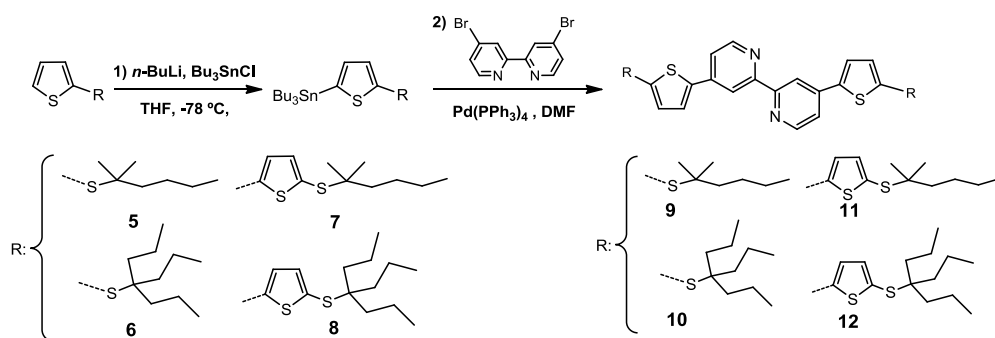


Esquema 3. Síntesis de los derivados de bitiofeno 7 y 8.

⁷² M. García-Iglesias, L. Pellejà, J-H Yum, D. González-Rodríguez, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, J. N. Clifford, E. Palomares, P. Vázquez, T. Torres, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 1177.

⁷³ C-Y Chen, M. Wang, J-Y. Li, N. Pootrakulchote, L. Alibabaei, C.-h. Ngoc-le, J-D. Decoppet, J-H. Tsai, C. Grätzel, C-G. Wu, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *AcsNano*, **2009**, 3, 3103.

Finalmente, para la preparación de los ligandos bipyridina **9-12** sustituidos con anillos de tiofeno portadores de restos alquílicos se siguió la ruta sintética mostrada en el *Esquema 4*.



Esquema 4. Síntesis de los ligandos bipyridínicos 9, 10, 11 y 12.

La síntesis de estos ligandos se llevó a cabo por acoplamiento cruzado de paladio en condiciones estándar de reacción de Stille, igual que para la preparación de los compuestos **7** y **8**. A partir de los derivados de tiofeno **5-8** por tratamiento con *n*BuLi a baja temperatura, seguido de reacción con cloruro de tributilestaño se prepararon los estannanos correspondientes que fueron sometidos a una doble reacción de acoplamiento cruzado catalizada por paladio con 4,4'-dibromo-2,2'-bipyridina (**4**). Los compuestos bipyridínicos **9-12** se obtuvieron con rendimientos del 54%, 53%, 47% y 48%, respectivamente, después de su purificación por precipitación con hexano para **9** y **10**, y con metanol en el caso de **11** y **12**.

Caracterización de los ligandos bipyridínicos

Los compuestos **5** a **12** se han caracterizado por espectroscopía de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN y espectrometría de masas (EI-TOF y FAB $^+$).

En la *Figura 40* se han representado los espectros de ^1H -RMN en CDCl_3 de los compuestos **5** - **8**.

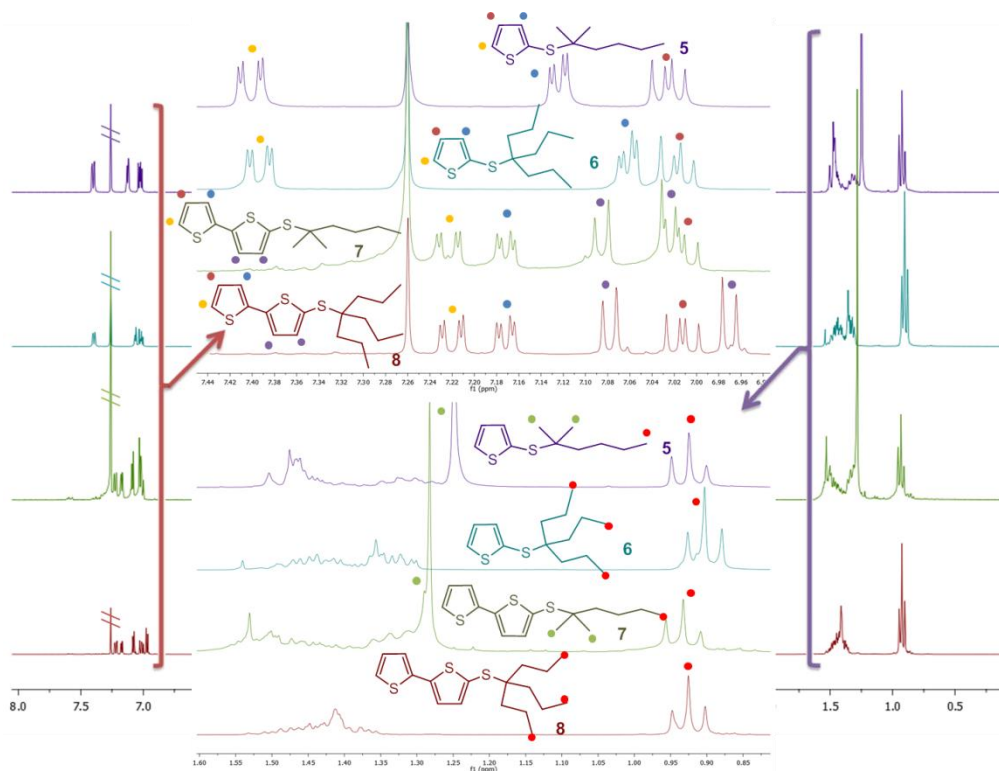
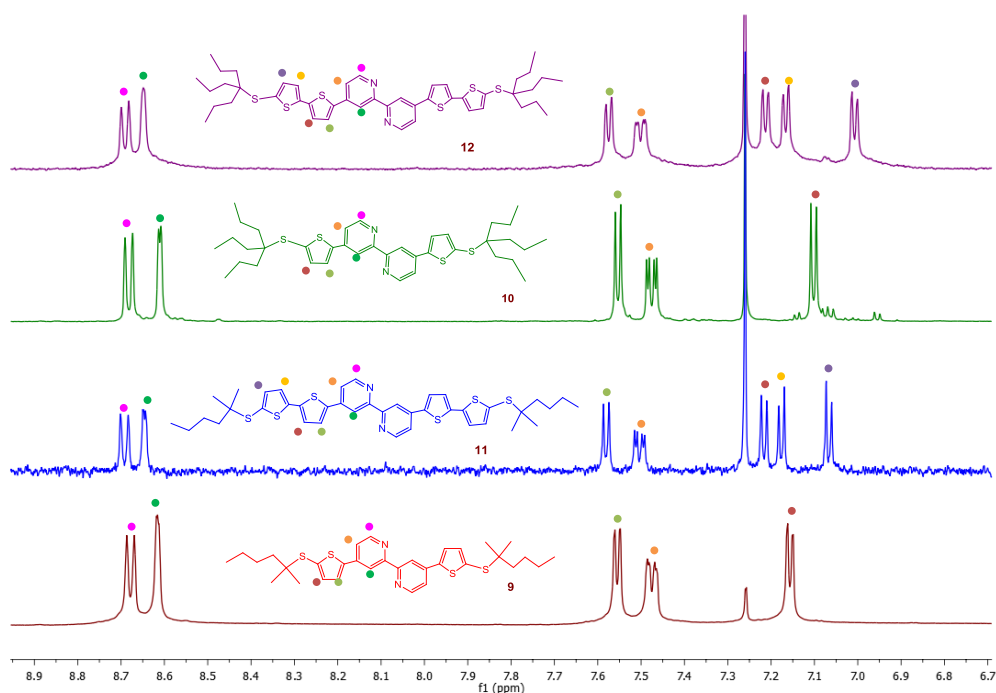


Figura 40. Espectros de ^1H -RMN de los derivados de tiofeno **5-8** en CDCl_3 .

En la figura se muestran las ampliaciones de las zonas aromáticas y alifáticas, indicando las señales más significativas de cada compuesto. Al comparar las zonas aromáticas de los derivados **5-6** con **7-8** se observa un pequeño desplazamiento de la señal del protón H-5 del tiofeno (punto amarillo) ($\Delta \approx 0,18$) debido a un cierto apantallamiento que produce la presencia del segundo anillo de tiofeno, y que puede conducir a una menor selectividad en dicha posición para los derivados de bitiofeno. Las señales de los protones en posiciones 3 y 4 de los anillos de tiofeno se observan entre 7,17 ppm y 7,00 ppm, como dobles dobletes para los protones del anillo de tiofeno monosustituido y como dobletes para las señales debidas al anillo disustituido. En la zona alifática se pueden apreciar las señales de los protones de los grupos metileno en forma de multiplete en el intervalo 1,55 y 1,27 ppm. En los compuestos **5** y **7** se observa un singlete a 1,25 ppm y 1,28 ppm, respectivamente, correspondiente a los grupos metilo sobre el C-1 del resto alquílico. Finalmente, se puede distinguir, de manera bien definida la señal de los grupos metilo terminales de las cadenas alquílicas, en forma de triplete en torno a 0,90 ppm.

En la *Figura 41* se muestran los espectros de ^1H -RMN de los ligandos bipiridínicos **9-12** en CDCl_3 . En ellos se pueden observar las señales de los protones bipiridínicos como dos dobletes en torno a 8,7 ppm y un doble doblete alrededor de 7,5 ppm. Las señales de los protones de los anillos de tiofeno en los ligandos **9** y **10** aparecen en forma de dos dobletes a 7,55 ppm y 7,1 ppm. En el caso de los ligandos **11** y **12**, las señales de los protones de los grupos tiofeno unidos directamente al anillo piridínico se pueden ver a 7,2 ppm como dos dobletes.



*Figura 41. Espectros de ^1H -RMN de los ligandos bipiridínicos **9-12** en CDCl_3 .*

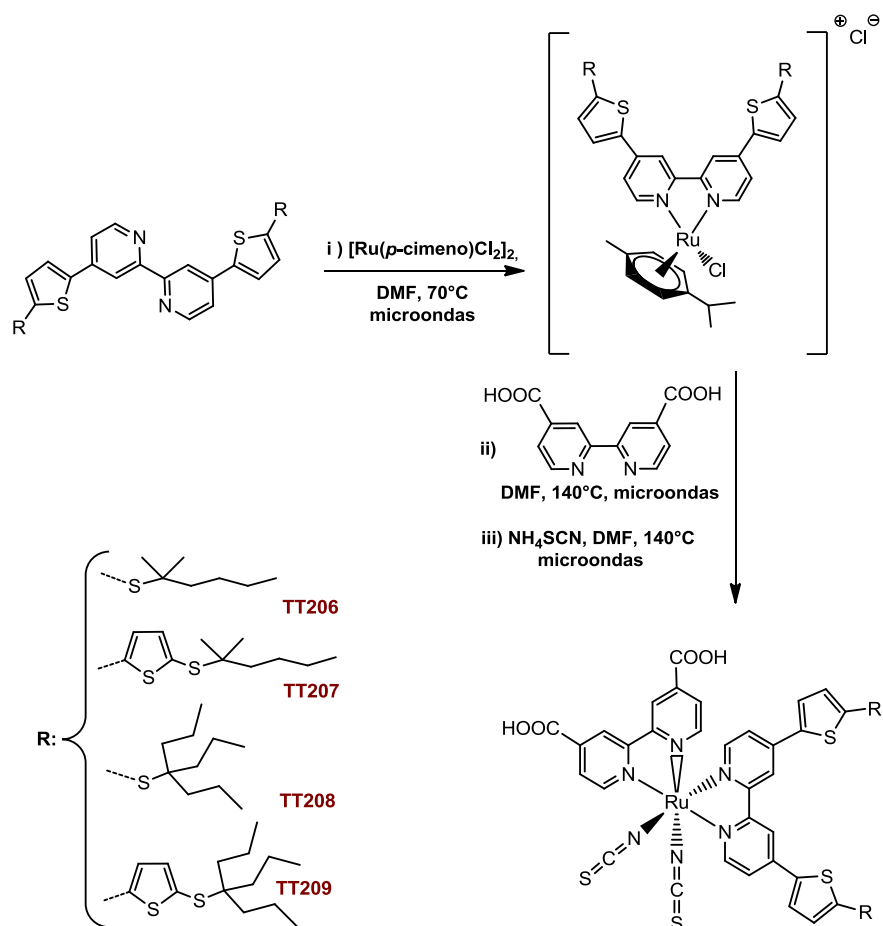
La espectrometría de masas corroboró la obtención de estos cuatro ligandos bipiridínicos. En la *Tabla 2* se han recogido los valores de masa exacta obtenidos por EM de alta resolución (FAB^+).

Ligando	9	10	11	12 (MALDI)
Teórico	581,2153	665,3092	745,1907	829,2841
$[\text{M}+\text{H}]^+$	581,2164	665,3092	745,1912	829,2851

*Tabla 2. Picos moleculares de los ligandos bipiridínicos **9-12***

Síntesis de los complejos de Ru-bipiridina

La síntesis de los complejos de Ru(II) se realizó mediante un proceso general de síntesis asistida en cascada (*one-pot*) en microondas, como se muestra en el Esquema 5.⁷⁴



Esquema 5. Síntesis de los complejos de Ru(II) **TT206-TT209**.

Primeramente se produce la reacción de metalación de los ligandos bipiridínicos **9-12** con el dímero de dicloro(*p*-cimeno) de rutenio(II) en DMF y calefacción a 70 °C durante 45 minutos que condujo a una solución amarillenta. Seguidamente, se añadió sobre esta solución ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico en DMF que después de 30 minutos a 140 °C dio lugar a una solución verde oscura.

⁷⁴ K. Willinger, K. Fischer, R. Kiselev, M. Thelakkat, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 5364.

Posteriormente, se adicionó un exceso de tiocianato de amonio en DMF, produciéndose el intercambio de los grupos cloruro, durante 40 minutos y calefacción a 140 °C. Los complejos finales obtenidos presentaron una coloración granate característica para este tipo de compuestos y se purificaron por columna de Sephadex® LH-20 con metanol básico como eluyente, seguida de acidificación con una disolución de HNO₃ 0,01M en MeOH, obteniéndose en forma de sales monosódicas con rendimientos del 83%, 56%, 82% y 48%, respectivamente.

Caracterización de los complejos de rutenio

Los complejos **TT206**, **TT207**, **TT208** y **TT209** se caracterizaron por espectroscopía de ¹H-RMN y UV-Vis, y por espectrometría de masas (MALDI-TOF).

En la *Figura 42* se han recogido las zonas aromáticas de los espectros de ¹H-RMN en DMSO-*d*₆ de los complejos **TT206** y **TT207**, junto con el espectro del complejo **TT205**, descrito anteriormente, y se han comparado con los espectros de los ligandos precursores. Se puede observar como las señales de los protones de los anillos de bipyridina, que en los ligandos aparecen sobre 8,6 ppm, se han desplazado a campos más bajos, mostrándose en la misma zona que los protones del ligando con los grupos ácido, en torno a 9,55 - 8,75 ppm.

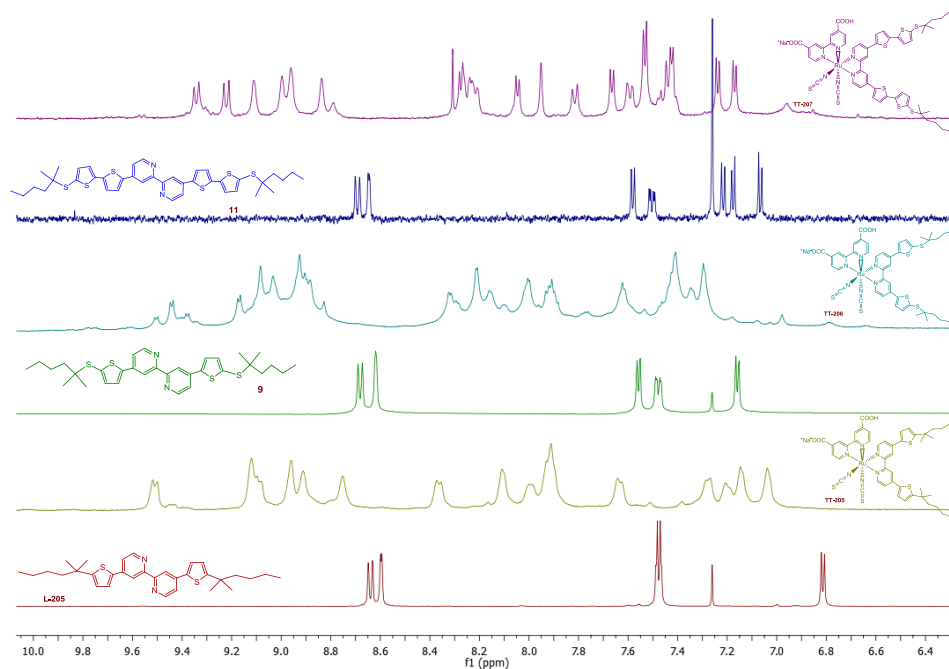
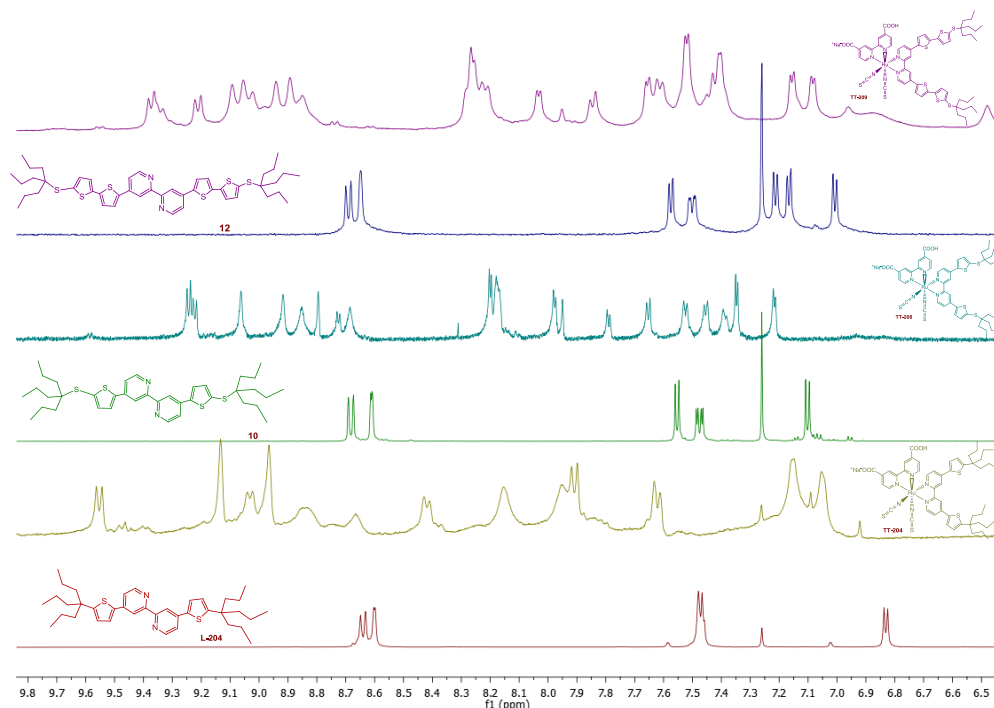


Figura 42. Espectros de ¹H-RMN de los complejos de Ru(II) **TT205-TT207** en DMSO-*d*₆

De manera equivalente, en la *Figura 43* se muestran los espectros de los complejos **TT208** y **TT209**, comparados con el espectro del complejo **204**.



*Figura 43. Espectros de ^1H -RMN de los complejos de Ru(II) **TT204**, **TT208** y **TT209** en $\text{DMSO}-d_6$*

En los espectros de UV-Vis de los complejos **TT206**-**TT209** realizados en DMF (*Fig. 44*) se observan en primer lugar bandas de absorción debidas a las transiciones $\pi-\pi^*$ de los ligandos bipyridina, en torno a 300 nm. A continuación entre 350-400 nm, las bandas características de los anillos de tiofeno, absorciones que sufren un acusado desplazamiento batocrómico en los complejos **TT207** y **TT209** debido al efecto de los dos grupos de tiofeno. Estas bandas se han acoplado, en estos dos casos, con las correspondientes a la primera transición de transferencia de carga metal-ligando y que da lugar a un aumento del coeficiente de extinción molar respecto a los otros dos complejos (**TT206** y **TT208**). Las bandas de absorción generadas por las transiciones de transferencia de carga metal-ligando aparecen en torno a 400 nm para la primera transición y sobre 550 nm para la segunda transición MLCT.

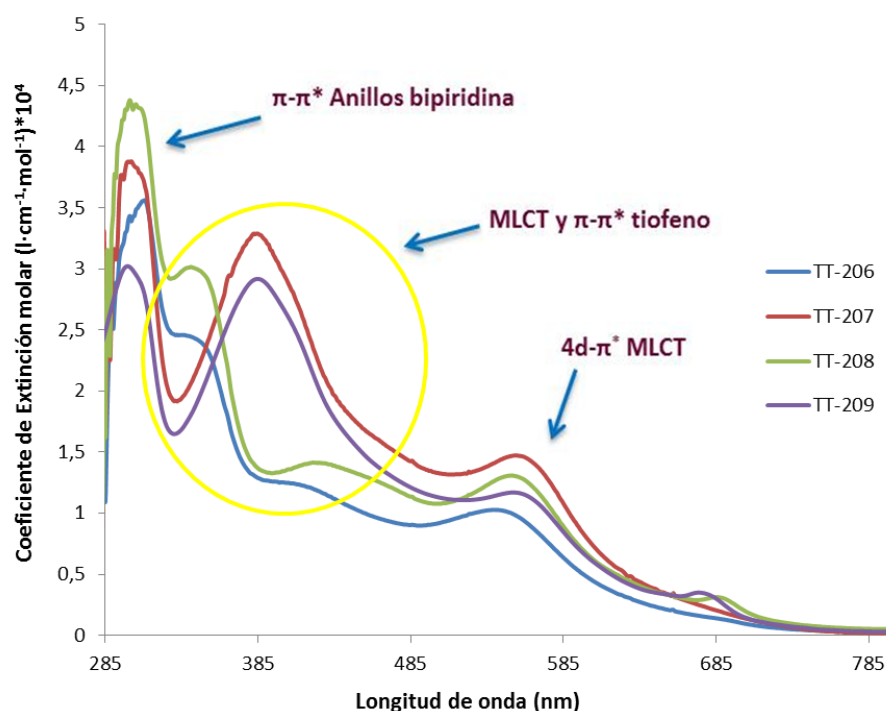


Figura 44. Espectro UV-Vis de los complejos de Ru(II) **TT206-TT209** en DMF.

La caracterización por espectrometría de masas y de masas de alta resolución confirmó la existencia de estos complejos de Ru(II). La *Tabla 3* muestra los valores de las señales más intensas que, en general, suelen corresponder con la pérdida de un grupo isotiocianato.

Complejo	TT206	TT207	TT208	TT209
Teórico m/z	984,1353	1229,0761	1149,1946	1232,2053
Ión detectable	984,1361	1229,0808	1149,1912	1232,2067
	$[M-(NCS)]^+$	$[M+H]^+$	$[M+H]^+$	$[M-(NCS)-Na+H]^+$

Tabla 3. Picos moleculares de los Complejos de Ru(II) **TT206 – TT209**.

1.3.2 Estudio fotovoltaico de DSC de los complejos de Ru(II)

Se han preparado nuevos dispositivos para células solares basados en los colorantes **TT206** a **TT209** y se ha realizado un estudio de los parámetros fotovoltaicos bajo condiciones estándar (*Tabla 4*).

Colorante	Referencia	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
TT-206	C106	15.9	632.5	75.0	7.5
TT-207	CYC-B11	17.2	666.5	73.9	8.5
TT-208	C106	12.7	629.0	76.8	6.1
TT-209	CYC-B11	16.5	668.9	72.0	8.0

Tabla 4. Parámetros fotovoltaicos de los DSC basados en los complejos TT206 - TT209.

En la *Figura 45* se han recogido los espectros de IPCE para cada dispositivo con los diferentes complejos en la región de absorción de las bandas MLCT. Los valores de IPCE máximo se observan entre el 60%-80% y se encuentran centrados en torno a los 600 nm, coincidiendo con el máximo de absorción de la segunda banda MLCT.

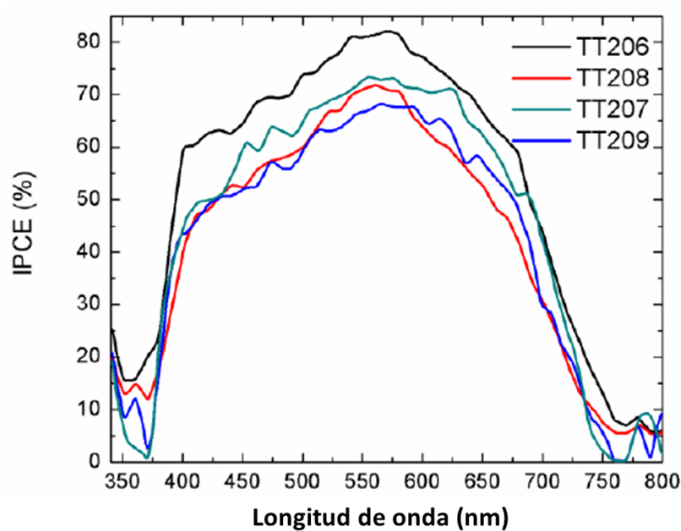


Figura 45. Espectros de IPCE de DSSC basados en los complejos TT206 - TT209.

De estos datos de IPCE se deduce que los resultados obtenidos tienen un carácter correlativo con los valores correspondientes a las densidades de corriente de cortocircuito (J_{sc}) y de fotovoltaje de circuito abierto (V_{oc}), como ocurre en el caso del complejo **TT208** que exhibe los valores más bajos de IPCE tiene el menor valor de J_{sc} (12,7 mA/cm²) de los cuatro complejos.

Por otra parte, cuando se observan los valores de los dispositivos análogos de las mismas series (o bien la serie **C106**: **TT206** y **TT208**, o bien la serie **CYC-B11**: **TT207** y **TT209**) aparece una elevada diferencia en los valores de J_{sc} siendo mayores los que presentan cadenas alquílicas 2-metil-2-hexilo, que se ve reflejado en mayores eficiencias de conversión global. Si se compara una serie con la otra, se puede ver como la serie **CYC-B11** presenta valores de voltaje de circuito abierto superiores (ΔV_{oc} = +34 y +40 mV) respecto a la serie **C106** compensado con los bajos valores de factor de llenado (FF). Esto se debe, posiblemente a que al encontrarse los grupos voluminosos más alejados de la superficie del semiconductor, se genere una capa que bloquea la recombinación TiO_2 /electrolito más eficiente que en la serie **C106** impidiendo a la especie oxidada I_3^- que penetre hasta la superficie del óxido, dando eficiencia de conversión global superiores para los complejos **TT207** y **TT209**. Los resultados obtenidos son inferiores a los de **C106** y **CYC-B11** con eficiencias de 11,2% y 11,5%, respectivamente.

Debido a que el dispositivo que ha obtenido una mejor eficiencia de conversión global ha sido la célula solar basada en el colorante **TT207**, se ha realizado una optimización de sus parámetros fotovoltaicos con respecto al disolvente de absorción del colorante y a la composición del electrolito (*Tabla 5*). El valor de eficiencia mayor se obtuvo utilizando como disolvente γ -butirolactona (GBL) y como electrolito una disolución de **Z984**. Si se compara con los datos conseguidos en condiciones normales (DMF/Z960) se observa una leve disminución del factor de llenado (FF) que se compensa con un incremento en los valores de J_{sc} y V_{oc} dando lugar a una eficiencia de conversión global de la DSSC del 9,1%.

Disolvente	Electrolito	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
DMF	Z960	17,2	666,5	73,9	8,5
GBL*	Z960 + 50mM NaI	18,5	668,7	70,5	8,9
EtOH	Z984	18,5	682,3	70,4	8,9
MeOH	Z984	18,6	661,9	70,6	8,7
GBL	Z984	18,7	683,1	71,6	9,1
AcCN/ <i>t</i> - BuOH (1:1, v/v) + 10% GBL	Z984	17,0	665,0	72,8	8,2

*GBL=γ-butirolactona

Tabla 5. Optimización de los parámetros fotovoltaicos de la célula solar sensibilizada por el colorante **TT207** con respecto al disolvente de absorción y del electrolito.

1.4 Resumen y conclusiones

Hasta el momento, los complejos de Ru(II)-bipiridina **C101**, **C106**, **CYC-B1** y **CYC-B11** son los colorantes que mejores eficiencias han proporcionado como sensibilizadores de células solares (DSSC) con valores superiores al 11%.

Se han sintetizado cuatro nuevos complejos de Ru(II)-bipiridina (**TT206**, **TT207**, **TT208** y **TT209**) análogos de los complejos **C106** y **CYC-B11**, en los que se han introducido cadenas alquílicas ramificadas que han aumentado el carácter hidrófobo y han permitido una solubilidad mayor en los disolventes orgánicos habituales.

Para la síntesis de los ligandos bipiridina precursores se han utilizado reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio. Los rendimientos globales de las síntesis de los compuestos **9**, **10**, **11** y **12** han sido aceptables. Los complejos de Ru(II)-bipiridina **TT206**, **TT207**, **TT208** y **TT209** se han obtenido con rendimientos superiores respecto a sus precursores.

Se han realizado estudios fotovoltaicos con los complejos **TT206** - **TT209**. Los resultados obtenidos han proporcionado varias directrices para el diseño de futuros colorantes basados en complejos de Ru(II)-bipiridina, así el tipo de cadena alquílica (menor ramificación) y la presencia de dos anillos de tiofeno sobre el ligando bipiridina secundario permiten obtener eficiencias de conversión superiores (complejo **TT207**, η = 9,1% optimizado).

1.5 Experimental section

1.5.1 Experimental Details

Chemicals employed all over this work were purchased from Aldrich Chemical Co., Acros and Alfa Aesar, and used as received without further purification. Dry solvents were purchased from SDS in anhydrous grade and further dried over active molecular sieves (3 Å or 4 Å) or by distillation over Na/benzophenone in the case of THF. The monitoring of reactions has been carried out by thin layer chromatography (TLC, employing aluminium sheets coated with silica gel 60 F₂₅₄ (normal phase) purchased from Merck. Purification of compounds was performed by flash column chromatography using silica gel Merk-60 (230-400 mesh, 0.040-0.063 mm) or GE Healthcare Sephadex LH-20, the eluent has been indicated to each compound.

Mass spectra (MS) were recorded employing electronic impact (EI-MS) or fast atom bombardment (FAB-MS) techniques and were determined on a VG AutoSpec instrument, MALDI-TOF MS and HRMS spectra were recorded with a Bruker Reflex III spectrometer with a laser beam operating at 337 nm. Dithranol (1,8,9-anthracenetriol) and PEGNa1000 poly(ethyleneglycol)-100 were used as matrix and internal reference, respectively. Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra (¹H and ¹³C) were recorded with a Bruker AC-300 equipment, chemical shifts (δ) are indicated in ppm, using the solvent as a reference. UV-vis spectra were recorded with a JASCO V-660 instrument. The logarithm of absorption coefficient (ε) is indicated in brackets for each maximum. All of these characterization instruments have been performed in Organic Chemistry Department or Investigation Interdepartmental Service (Servicio Interdepartamental de Investigación, SIdI) of Universidad Autónoma de Madrid.

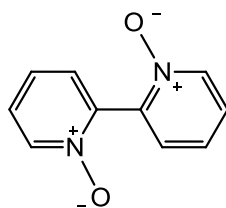
The photovoltaic measurements were carried out with a 450 W xenon light source (Osram XBO 450, Germany) with a filter (Schott 113), whose power was regulated to the AM 1.5G solar standard by using a reference Si photodiode equipped with a colour matched filter (KG-3, Schott) in order to reduce the mismatch in the region of 350–750 nm between the simulated light and AM1.5G to less than 4%. The applied potential and cell current were measured with a Keithley™ 2400 digital source meter. The incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE) measurement was plotted as a function of wavelength by using the light from a 300 W xenon lamp (ILC Technology, USA), which was focused through a Gemini-180 double monochromator (Jobin Yvon Ltd., UK) onto the photovoltaic cell under testing. A computer controlled monochromator was incremented through the spectral range (300–900 nm) to

generate a photocurrent action spectrum with a sampling interval of 10 nm and a current sampling time of 4 s. In addition, photocurrent and continuous irradiated light intensity were measured simultaneously at each wavelength.

These photovoltaic measurements have been performed to Laboratory for Photonics and Interfaces, Institute of Chemical Sciences and Engineering, School of Basic Sciences, Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne, Switzerland under supervision of Prof. M. Grätzel in collaboration of Prof. M. K. Nazeeruddin.

1.5.2 Synthesis of precursors' bipyridines

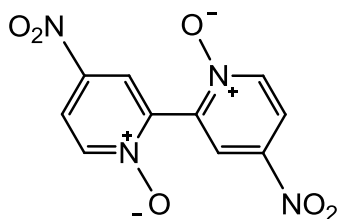
2,2'-Bipyridine N,N'-Dioxide (**1**)⁷⁵



To a solution of 2,2'-bipyridine (15.0 g, 96.3 mmol) in 100 mL of glacial acetic acid, 30% hydrogen peroxide (38 mL) was added slowly at a rate that maintained the temperature between 70–80 °C. This mixture was further stirred at 75 °C for 8 h. Subsequently, the colorless solution cooled to room temperature, and a copious amount (2 L) of acetone was added to precipitate the product as a white solid, which was collected by filtration and air-dried. Recrystallization from hot water gave 13.4 g (71.3 mmol) of **1** as a white solid. Yield: 83%.

¹H-NMR (300 MHz, D₂O), δ (ppm): 8.49–8.44 (m, 2H, H-6, H-6'), 7.88–7.80 (m, H-3, H-3'), 7.78–7.71 (m, 4H, H-4, H-5, H-4', H-5').

4,4'-Dinitro-2,2'-Bipyridine N,N'-Dioxide (**2**)⁷⁶



Concentrated sulfuric acid (48.0 mL, 0.90 mol) was added to 2,2'-bipyridine N,N'-dioxide (**1**) (10.0 g, 53.2 mmol), the mixture was cooled to 0 °C. Afterwards, fuming nitric acid (17 mL, 0.40 mol) was slowly added and the solution heated to reflux (95–100 °C) for 20 h. The resulting mixture was then cooled to room temperature, and was carefully poured onto ice-water (–40 °C), prepared by the addition of an excessive amount of liquid nitrogen onto 40 mL of water with constant

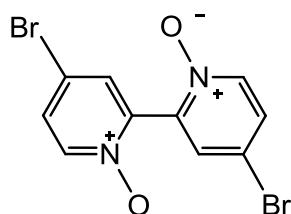
⁷⁵ D. Zhang, J. P. Telo, C. Liao, S. E. Hightower, E. L. Clennan, *J. Phys. Chem.* **2007**, *111*, 13567.

⁷⁶ P. Kavanagh, D. Leech, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 121.

stirring. The yellow precipitate formed was filtered, washed with cold water (3 × 25 mL) and air-dried, affording 8.2 g (29.48 mmol) of **2** as a yellow powder. Yield: 66%.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 8.68 (d, 2H, *J*_{m,3-5} = 3.42 Hz H-3, H-3'), 8.58 (d, 2H, *J*_{o,5-6} = 7.32, H-6, H-6'), 8.36 (dd, 2H, *J*_{o,5-6} = 7.30, *J*_{m,3-5} = 2.92 Hz, H-5, H-5').

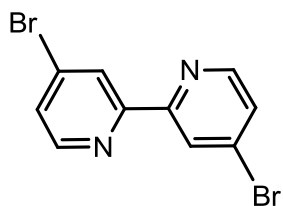
4,4'-Dibromo-2,2'-Bipyridine-*N,N'*-Dioxide (**3**)⁷⁷



To a stirring suspension of 4,4'-dinitro-2,2'-bipyridine *N,N'*-dioxide (**2**) (4.0 g, 14.4 mmol) in glacial acetic acid (60 mL), acetyl bromide (31.2 mL, 42 mmol) was added dropwise while the temperature is kept at 60 °C. After the addition was complete, the mixture was further stirred and heated at 100 °C for 2 h. The resulting yellow-brownish solution was cooled to 0 °C and poured into ice (125 g). Neutralisation with (15%) NaHCO₃ solution resulted in precipitation of the product which was collected by filtration, washed with water and vacuum-dried, yielding 3.10 g (8.96 mmol) of **3** as a yellow solid (62 %)

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 8.25 (d, *J*_{o,5-6} = 7.30 Hz, 2H, H-6, H-6'), 7.99 (d, *J*_{o,5-6} = 2.80 Hz, 2H, H-3, H-3'), 7.74 (dd, *J*_{m,3-5} = 2.80, *J*_{o,5-6} = 7.01 Hz, 2H, H-5, H-5').

⁷⁷ H. Staats, F. Eggers, O. Haß, F. Fahrenkrug, J. Matthey, U. Lüning, A. Lützen, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 28, 4777.

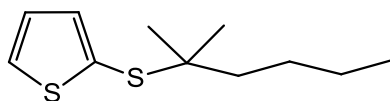
4,4'-Dibromo-2,2'-bipyridine (4)⁷⁷

To a suspension of 4,4'-dibromo-2,2'-bipyridine *N,N'*-dioxide (**3**) (770 mg, 2.27 mmol) in dry acetonitrile (100 mL), phosphorus tribromide (5 mL, 52.5 mmol) was added dropwise at -3 °C. The mixture was stirred and heated to reflux for 4 h. After cooling down to room temperature, the solution was poured onto ice (250 g). The pH of the resulting mixture was adjusted to pH 11 with 6N aq. NaOH. Then the mixture was extracted repeatedly with CHCl₃, the combined organic extracts were dried (NaCO₃), filtered, and the solvent was evaporated. Recrystallization from cold hexane gave 344 mg (1.09 mmol) of **4** as a colourless crystalline solid (50 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 8.64 (d, $J_{o,5-6}$ = 1.6 Hz, 2H, H-3, H-3'), 8.52 (d, $J_{o,5-6}$ = 5.2 Hz, 2H, H-6, H-6'), 7.53 (dd, $J_{m,3-5}$ = 1.7 Hz, $J_{o,5-6}$ = 5.1 Hz, 2H, H-5, H-5').

1.5.3 Synthesis of thiophene derivatives

2-[(2-Methylhex-2-yl)thio]thiophene (**5**)



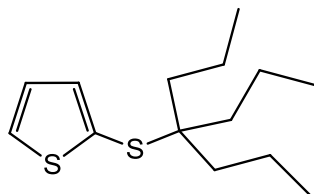
To a solution of 2-thiophenethiol (5.14 g, 44.3 mmol) and 2-methyl-2-hexanol (4.27 mL, 30.13 mmol) in anhydrous CH_2Cl_2 (40 mL) at $-10\text{ }^\circ\text{C}$ and under argon, was added drop by drop a 7.93 M commercial solution of $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in Et_2O (4.20 mL, 33.15 mmol). At the end of the addition, the mixture was stirred for additional 2h at this temperature. Afterwards, the resulting mixture was extracted with CH_2Cl_2 and organic layer washed with brine (100 mL). After phase separation, the aqueous layer was extracted twice more with CH_2Cl_2 . The organic layers were combined, dried over MgSO_4 and solvents evaporated to dryness under reduced pressure. Flash column chromatography on SiO_2 (hexane/ CHCl_3 10:1) yielded **5** (3.99 g, 62%) as a colourless oil.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.40 (dd, J = 5.5, 1.1 Hz, 1H), 7.12 (dd, J = 3.5, 1.1 Hz, 1H), 7.03 (dd, J = 5.5, 3.5 Hz, 1H), 1.46 (m, 6H), 1.26 (s, 6H), 0.93 (m, 3H).

MS (EI^+ -TOF): m/z : 214 [M] $^+$

HRMS (EI^+ -TOF): m/z calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S}_2$: 214.0850 [M] $^+$; found: 214.0854.

2-(1,1-Dipropylbutylthio)thiophene (**6**)



As described for **5**, with 2-thiophenethiol (3.36 g, 38.9 mmol), 4-propyl-4-heptanol (3.05 g, 19.3 mmol), a 7.93 M solution of $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in Et_2O (2.69 mL, 21.2 mmol), in solution in CH_2Cl_2 (25 mL). Flash column chromatography on SiO_2 (Hexane/ CHCl_3 50:1) yielded **6** (2.70 g, 55%) as a colourless oil.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.39 (dd, J = 5.0, 1.1 Hz, 1H), 7.06 (dd, J = 3.5, 1.1 Hz, 1H), 7.01 (dd, J = 5.0, 3.5 Hz, 1H), 1.43 (m, 6H), 1.36 (m, 6H), 0.90 (m, 9H).

MS (EI⁺-TOF): *m/z*: 256 [M]⁺

HRMS (EI⁺-TOF): *m/z* calcd for C₁₄H₂₄S₂: 256.1319 [M]⁺; found: 256.1321.

General procedure for Stille coupling⁷⁸

Preparation of the stannyl derivatives:

To a solution containing the thiophene derivative dissolved in dry THF at -78°C was added *n*BuLi (2.5 M in hexane) dropwise under argon atmosphere. After addition, the mixture was stirred for 30 min at this temperature, and then warmed slowly to room temperature over 1.5 h. The solution was cooled again at -78°C, and then a solution of tributyltin chloride in dry THF was added dropwise. After addition, the mixture was stirred at the same temperature for 30 min, then let to warm RT and stirred overnight. Afterwards, the reaction mixture was taken up with brine and diluted in a copious amount of CH₂Cl₂. The resulting mixture was extracted three times with CH₂Cl₂ (3×50 mL), the organic phase combined, and successively washed with brine and water, dried over MgSO₄, and solvent evaporated to dryness. The stannyl product was used without further purification in the following reactions (yield taken quantitative for this step).

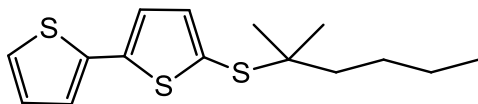
Stille Coupling reaction:

The crude stannyl derivative, brominated derivative, and catalyst Pd(PPh₃)₄, were refluxed in dry DMF (50 mL) for 24-48 h under argon. After cooling down to RT, DMF was removed from the flask under high-vacuum rotary evaporation. The residue was dissolved in diisopropyl ether (50 mL), and the organic phase washed with a saturated aqueous solution of NH₄Cl (50 mL). The aqueous layers were extracted twice more with diisopropyl ether (2×50 mL). The organic layers were combined, successively washed with a saturated aqueous solution of HNaCO₃ (2×50 mL) then with brine (2×50 mL), dried over MgSO₄ and solvents evaporated to dryness. The crude products were purified by the appropriated methods: *Method A* (for compounds **7** and **8**): purification by flash chromatography column on SiO₂ (hexane/CHCl₃ 100:1). *Method B* (for compounds **9-12**): the crude was dissolved in a minimum amount of CHCl₃, and then hexane for **9** and **10** or methanol for **11** and **12** was added until complete precipitation of the bipyridine compound. The resulting suspension was filtered-off,

⁷⁸ C-Y Chen, M. Wang, J-Y. Li, N. Pootrakulchote, L. Alibabaei, C.-h. Ngoc-le, J-D. Decoppet, J-H. Tsai, C. Grätzel, C-G. Wu, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *AcsNano*, **2009**, 3, 3103.

washed with hexane, and air-dried. If needed, these operations were repeated until obtaining a pure product.

5-[(2-Methylhex-2-yl)thio]-2,2'-bithiophene (**7**)



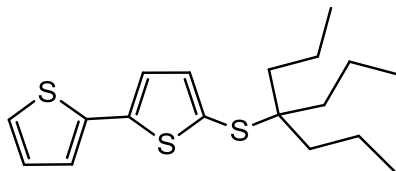
According to the general procedure, the stannyl derivative of **5** was prepared from a solution of **5** (0.50 g, 2.31 mmol) in THF (20 mL), a 2.5 M solution of *n*BuLi in hexane (1.20 mL, 3.00 mmol), and a solution of SnBu₃Cl (0.84 mL, 3.09 mmol) in THF (10 mL). Next, the Stille coupling was performed between the crude stannyl derivative, 2-bromothiophene (0.35 g, 2.16 mmol), and Pd(PPh₃)₄ (0.15 g, 0.13 mmol) in DMF (50 mL). Purification by *method A* yielded **7** (0.33 g, 52%) as a colourless oil.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.22 (dd, *J* = 5.1, 1.1 Hz, 1H), 7.17 (dd, *J* = 3.6, 1.1 Hz, 1H), 7.09 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 7.03 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 7.01 (dd, *J* = 5.1, 3.6 Hz, 1H). 1.55-1.43 (m, 6H), 1.28 (s, 6H), 0.93 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H).

MS (FAB⁺, m-NBA): *m/z*: 296 [M]⁺

HRMS (FAB⁺): *m/z* calcd for C₁₅H₂₀S₃: 296.0727 [M]⁺; found: 296.0734.

5-(1,1-Dipropylbutylthio)-2,2'-bithiophene (**8**)



According to the general procedure, the stannyl derivative of **6** was prepared from a solution of **6** (1.55 g, 6.05 mmol) in THF (30 mL), a 2.5 M solution of *n*BuLi in hexane (2.91 mL, 7.26 mmol), and a solution of SnBu₃Cl (1.80 mL, 6.65 mmol) in THF (20 mL). Next, the Stille coupling was performed between the crude stannyl derivative, 2-bromothiophene (0.40 g, 2.47 mmol), and Pd(PPh₃)₄ (0.17 g, 0.15 mmol) in DMF (60 mL). Purification by *method A* yielded **8** (0.54 g, 65%) as a colourless oil.

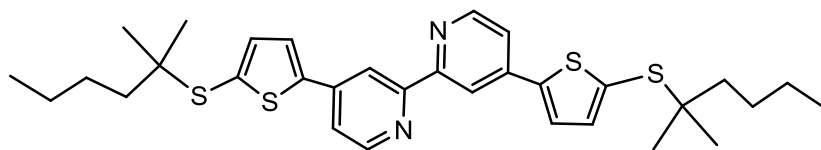
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.22 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H), 7.17 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 7.08 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 7.01 (dd, *J* = 5.1, 3.7 Hz, 1H), 6.97 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 1.48-1.35 (m, 12H), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 9H).

MS (FAB⁺, m-NBA): *m/z*: 338 [M]⁺.

HRMS (FAB⁺): *m/z* calcd for C₁₈H₂₆S₃: 338.1197 [M]⁺; found: 338.1184.

1.5.4 Synthesis of bipyridine ligands

4,4'-Bis[2-[(2-methylhex-2-yl)thio]thien-5-yl]-2,2'-bipyridine (9)



According to the general procedure, a solution of stannyl derivative of **5** (1.22 g, 2.42 mmol), 4,4'-dibromo-2,2'-bipyridine (0.25 g, 0.80 mmol) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.13 g, 0.11 mmol), in refluxing DMF (50 mL) for 48 h. Purification by *method B* yielded **9** (0.25 g, 54%) as a yellowish solid.

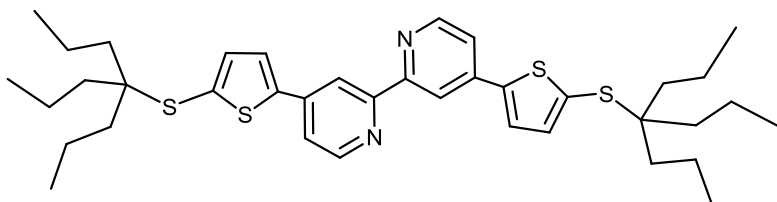
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.69 (d, J = 5 Hz, 2H), 8.64 (d, J = 1 Hz, 2H), 7.58 (d, J = 4 Hz, 2H), 7.49 (dd, J = 1, 5 Hz, 2H), 7.16 (d, J = 4 Hz, 2H), 1.53 (m, 12H), 1.31 (s, 12H), 0.93 (m, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 156.8, 150.1, 146.1, 142.2, 138.4, 134.7, 126.0, 120.1, 117.5, 51.3, 42.0, 28.6, 27.2, 23.3, 14.3.

MS (FAB^+ , m-NBA): m/z : 581 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HRMS (FAB^+): m/z calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{S}_4$: 581.2153; found: 581.2164 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

4,4'-Bis[2-(1,1-dipropylbutylthio)thien-5-yl]-2,2'-bipyridine (10)



According to the general procedure, a solution of stannyl derivative of **6** (1.00 g, 1.84 mol), 4,4'-dibromo-2,2'-bipyridine (0.19 g, 0.61 mmol) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.10 g, 0.09 mmol), in refluxing DMF (40 mL) for 48 h. Purification by *method B* yielded **10** (0.22 g, 53%) as a yellowish solid.

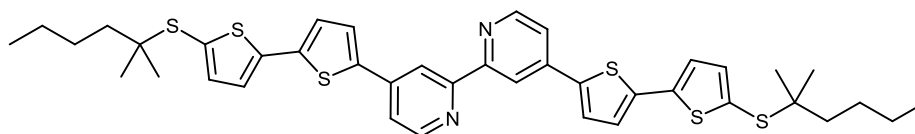
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.67 (d, J = 5 Hz, 2H), 8.60 (d, J = 1.5 Hz, 2H), 7.55 (d, J = 4 Hz, 2H), 7.48 (dd, J = 5, 1.5 Hz, 2H), 7.10 (d, J = 4 Hz, 2H), 1.42 (m, 24H), 0.93 (m, 18H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 156.7, 150.0, 145.8, 142.2, 138.2, 134.4, 125.9, 120.1, 117.3, 59.2, 38.9, 17.2, 14.6.

MS (FAB^+ , m-NBA): m/z : 665 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HRMS (FAB^+): m/z calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{S}_4$: 665.3092; found: 665.3092 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

4,4'-Bis{2-[2-(methylnhex-2-yl)thio]bithien-5'-yl}-2,2'-bipyridine (11)



According to the general procedure, a solution of stannyl derivative of **7** (1.26 g, 2.14 mmol), 4,4'-dibromo-2,2'-bipyridine (0.22 g, 0.72 mmol) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.12 g, 0.10 mmol), in refluxing DMF (60 mL) for 48 h. Purification by *method B* yielded **11** (0.24 g, 47%) as a yellowish solid.

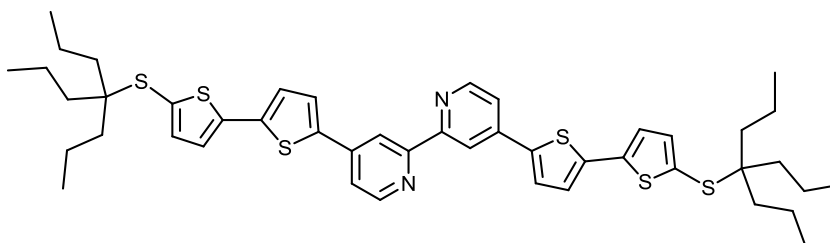
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.69 (d, J = 5 Hz, 2H), 8.64 (d, J = 1.5 Hz, 2H), 7.58 (d, J = 4 Hz, 2H), 7.50 (dd, J = 5, 1.5 Hz, 2H), 7.19 (d, J = 4 Hz, 2H), 7.17 (d, J = 4 Hz, 2H), 7.07 (d, J = 4 Hz, 2H), 1.52 (m, 12H), 1.30 (s, 12H), 0.94 (m, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 156.8, 150.1, 142.2, 141.7, 140.4, 139.0, 138.1, 132.2, 126.7, 125.2, 124.6, 119.8, 117.2, 53.2, 42.0, 28.6, 27.2, 23.3, 14.3.

MS (FAB^+ , m-NBA): m/z : 745 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HRMS (FAB^+): m/z calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{S}_6$: 745.1907; found: 745.1912 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

4,4'-Bis[2-(1,1-dipropylbutylthio)bithien-5'-yl]-2,2'-bipyridine (12)



According to the general procedure, a solution of stannyl derivative of **8** (2.00 g, 3.19 mmol), 4,4'-dibromo-2,2'-bipyridine (0.33 g, 1.06 mmol) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.17 g,

0.15 mmol), in refluxing DMF (60 mL) for 48 h. Purification by *method B* yielded **12** (0.42 g, 48%) as a yellowish solid.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.69 (d, *J* = 5 Hz, 2H), 8.65 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 7.58 (d, *J* = 4 Hz, 2H), 7.50 (dd, *J* = 1.5, 5 Hz, 2H), 7.21 (d, *J* = 4 Hz, 2H), 7.16 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H), 7.01 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H), 1.42 (m, 24H), 0.89 (m, 18H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 156.7, 150.0, 142.2, 141.5, 140.4, 139.0, 138.1, 132.2, 126.6, 125.1, 124.5, 119.8, 117.2, 59.1, 38.8, 17.2, 14.6 ppm.

MS (FAB⁺, m-NBA): *m/z*: 829 [M+H]⁺.

HRMS (FAB⁺): *m/z* calcd for (C₄₆H₅₆N₂S₆): 829.2841; found: 829.2851 [M+H]⁺.

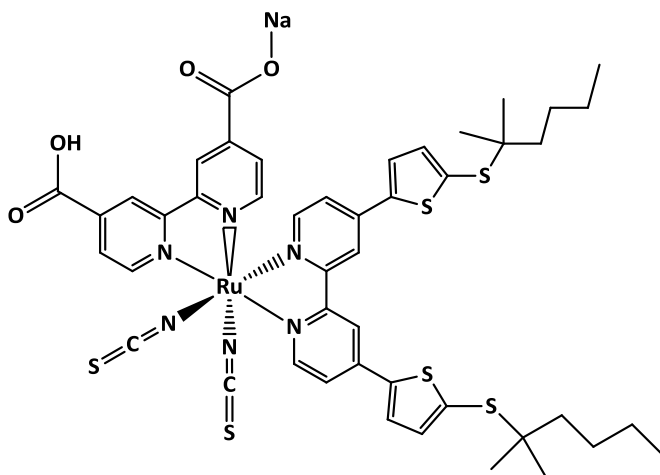
1.5.4 Synthesis of Ruthenium Complexes

General procedure⁷⁹

In a sealed tube-flask (closed vessel), a stirred solution of [Ru(*p*-cymene)Cl₂]₂ dimer (0.6 eq) and bipyridine ligand **5**, **6**, **7** or **8** (1 eq) in dry DMF (9 mL) was heated under MW irradiation at 70 °C for 20–25 min. Then, a solution of 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid (1.2 eq) in DMF (3 mL) was added, and the solution irradiated under MW at 135–150 °C for additional 20 min. After cooling, a solution of NH₄SCN (25 eq) in DMF (3 mL), was added to the mixture, and irradiated again under MW at 135–150 °C for 30–40 min. After cooling, DMF was removed from the flask by high-vacuum distillation. The crude was triturated in Et₂O (10mL), and the resulting suspension was filtered-off then washed with Et₂O (2x10mL). The remaining solid was air-dried, dissolved in basic MeOH (NaOH) and purified by chromatography column on Sephadex® (MeOH). The main band was collected, and solvent evaporated to dryness, to afford the complex under the disodium salt form. This salt was redissolved in MeOH, and the resulting solution acidified by addition of a 10⁻² M solution of HNO₃ in MeOH (0.5 eq of HNO₃ per eq of complex), affording the complex under the mono sodium salt form.

⁷⁹ K. Willinger, K. Fischer, R. Kisselev, M. Thelakkat, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5364.

(4,4'-Bis{2-[(2-methylhex-2-yl)thio]thien-5-yl}-2,2'-bipyridine)(4-carboxylic acid-4'-carboxylate-2,2'-bipyridine)diisothiocyanate ruthenium(II) monosodium salt (TT206)



According the general procedure, from $[\text{Ru}(\text{p-cymene})\text{Cl}_2]_2$ (25.0 mg, 0.04 mmol), compound **9** (40.0 mg, 0.07 mmol), 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid (20.0 mg, 0.08 mmol), and NH_4SCN , (131.0 mg, 1.73 mmol) to yield **TT206** (61 mg, 83%) as a dark-black reddish powder.

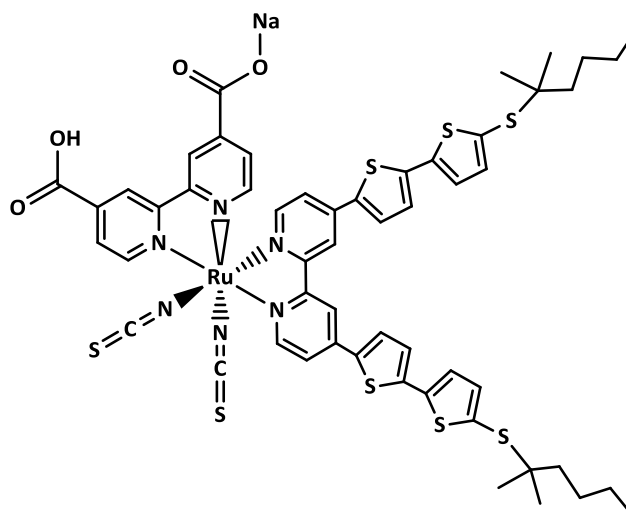
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), δ (ppm) = 9.45 (m, 2H), 9.18 (m, 1H), 9.09 (m, 1H), 8.94 (m, 1H), 8.32 (m, 1H), 8.19 (m, 2H), 8.02 (m, 2H), 7.92 (m, 1H), 7.63 (m, 2H), 7.42 (m, 1H), 7.33 (m, 2H), 1.52 (m, 4H), 1.43 (s, 12H), 1.30 (m, 4H), 1.21 (m, 4H), 0.88 (m, 6H).

UV/Vis (DMF), λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$) = 317 (3.1), 335 (2.5), 409 (1.2), 534 (1.0).

MS (MALDI-TOF, dithranol), m/z : 984 $[\text{M}-(\text{NCS})]^+$.

HRMS (MALDI-TOF): m/z Calcd. ($\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{N}_5\text{O}_4\text{RuS}_5$): 984.1353. Found: 984.1361 $[\text{M}-(\text{NCS})]^+$.

(4,4'-Bis{2-[2-(methylhex-2-yl)thio]bithien-5'-yl}-2,2'-bipyridine)(4-carboxylic acid-4'-carboxylate-2,2'-bipyridine)diisothiocyanate ruthenium(II) monosodium salt (TT207)



According the general procedure, from dichloro(*p*-cymene)ruthenium(II) dimer (20.0 mg, 0.03 mmol), compound **11** (40.0 mg, 0.05 mmol), 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid (16.0 mg, 0.06 mmol), and NH₄SCN, (102.0 mg, 1.34 mmol) to yield **TT207** (37 mg, 56%) as a dark-black reddish powder.

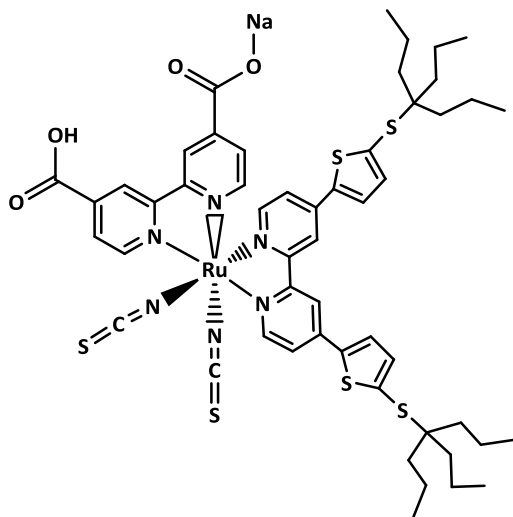
¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm) = 9.35 (m, 2H), 9.22 (m, 1H), 9.11 (m, 1H), 8.98 (m, 2H), 8.84 (m, 2H), 8.28 (m, 1H), 8.04 (m, 1H), 7.95 (m, 1H), 7.81 (m, 1H), 7.67 (m, 2H), 7.53 (m, 2H), 7.44 (m, 2H), 7.21 (m, 2H), 2.89 (m, 4H), 2.73 (s, 12H), 1.30 (m, 4H), 1.28 (m, 4H), 0.91 (m, 6H).

UV/Vis (DMF), λ_{max} (nm) (log ε): 294 (3.7), 378 (3.4), 548 (1.6).

MS (MALDI-TOF, dithranol), *m/z*: 1148 [M-(NCS)-Na+H]⁺, 1229 [M+H]⁺.

HRMS (MALDI-TOF, dithranol), *m/z* Calcd: (C₅₄H₅₁N₆NaO₄RuS₈): 1229.0761; Found: 1229.0808 [M+H]⁺.

(4,4'-Bis[2-(1,1-dipropylbutylthio)thien-5-yl]-2,2'-bipyridine)(4-carboxylic acid-4'-carboxylate-2,2'-bipyridine)diisothiocyanate ruthenium(II) monosodium salt (TT208)



According the general procedure, from $[\text{Ru}(\text{p-cymene})\text{Cl}_2]_2$ (22.0 mg, 0.04 mmol), compound **10** (40.0 mg, 0.06 mmol), 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid (18.0 mg, 0.07 mmol), and NH_4SCN , (115.0 mg, 1.50 mmol) to yield **TT208** (56 mg, 82%) as a dark-black reddish powder.

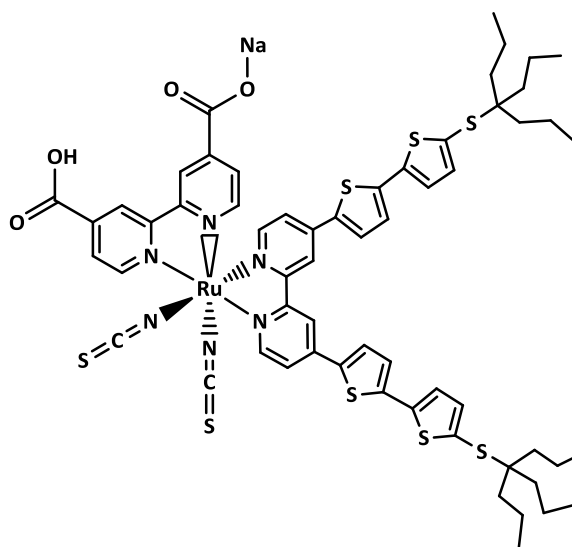
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) = 9.24 (m, 2H), 9.08 (m, 1H), 8.92 (m, 1H), 8.80 (m, 2H), 8.74 (m, 2H), 8.21 (m, 1H), 7.99 (m, 1H), 7.53 (m, 1H), 7.47 (m, 2H), 7.35 (m, 1H), 7.22 (m, 2H), 2.09 (m, 12H), 1.45 (m, 12H), 0.91 (m, 18H).

UV/Vis (DMF): λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$) = 298 (4.3), 336 (3.0), 417 (1.4), 545 (1.3), 682 nm (0.3).

MS (MALDI-TOF, dithranol): m/z : 1068 $[\text{M}-(\text{NCS})-\text{Na}+\text{H}]^+$, 1149 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HRMS (MALDI-TOF, dithranol): m/z calcd for $\text{C}_{52}\text{H}_{60}\text{N}_6\text{NaO}_4\text{RuS}_6$: 1149.1946 $[\text{M}+\text{H}]^+$; found: 1149.1912 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

(4,4'-Bis[2-(1,1-dipropylbutylthio)bithien-5'-yl]-2,2'-bipyridine)(4-carboxylic acid-4'-carboxylate-2,2'-bipyridine)diisothiocyanate ruthenium(II) monosodium salt (TT209)



According the general procedure, from dichloro(*p*-cymene)ruthenium(II) dimer (31.0 mg, 0.05 mmol), compound **12** (70.0 mg, 0.08 mmol), 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid (24.0 mg, 0.10 mmol), and NH₄NCS, (160.0 mg, 2.10 mmol) to yield **TT209** (53 mg, 48%) as a dark-black reddish powder.

¹H NMR (300 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 9.36 (m, 2H), 9.21 (m, 1H), 9.02 (m, 1H), 8.89 (m, 2H), 8.25 (m, 2H), 8.21 (m, 1H), 8.03 (m, 1H), 7.95 (m, 1H), 7.84 (m, 1H), 7.63 (m, 2H), 7.52 (m, 2H), 7.41 (m, 2H), 7.11 (m, 2H), 1.39 (m, 12H), 0.89 (m, 18H).

UV/Vis (DMF): λ_{max} (nm) (log ε) = 295 (2.9), 377 (2.8), 548 (1.2), 668 (0.3).

MS (MALDI-TOF, dithranol): *m/z*: 1232 [*M*-(NCS)-Na+H]⁺, 1313 [*M*+H]⁺.

HRMS (MALDI-TOF, dithranol): *m/z* calcd for C₅₉H₆₄N₅O₄RuS₇: 1232.2053; found: 1232.2067 [*M*-(NCS)-Na+H]⁺.

Capítulo 2. *Complejos polipiridínicos de Ru(II) funcionalizados con TienilenVinilenos*

2.1 Introducción

Entre los factores que permiten mejorar el rendimiento fotovoltaico de las células solares sensibilizadas por colorante están, como se ha discutido anteriormente, el aumento de la absorción en la zona del infrarrojo cercano, así como altos valores de coeficientes de extinción molar. Se han diseñado gran variedad de complejos de rutenio en donde se han introducido anillos de tiofeno que proporcionan una mayor conjugación π , generando un aumento de los coeficientes de extinción molar, además de un desplazamiento batocrómico de la banda de transferencia de carga, que ha permitido mejorar las eficiencias de las DSSCs.

Por otro lado, los **oligómeros lineales π -conjugados** son sistemas bien definidos y monodispersos que presentan óptimos niveles HOMO-LUMO, elevada estabilidad térmica, buena solubilidad, etc.⁸⁰ Estos compuestos muestran, al compararlos con las moléculas orgánicas pequeñas y con los polímeros orgánicos convencionales, una serie de características mejoradas debido a su conjugación π extendida a lo largo de la molécula, con una estructura electrónica deslocalizada a lo largo del oligómero que facilita la eficiencia en el transporte de carga a través de la molécula.⁸¹ El procedimiento sintético de estos compuestos es más complejo que la preparación de moléculas pequeñas o polímeros e incluye, normalmente, varios pasos repetitivos. Suelen estar formados por compuestos aromáticos y heteroaromáticos como grupos fenilo, pirrol, tiofeno y otros sistemas que les aportan la elevada deslocalización electrónica que estos compuestos presentan (Figura 45).⁸²

⁸⁰ A. L. Kanibolotsky; I. F. Perepichkazbc; P. J. Skabaraa, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2695.

⁸¹ J. Roncali, P. Leriche and A. Cravino, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2045.

⁸² Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, C.-S. Hsu, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5868.

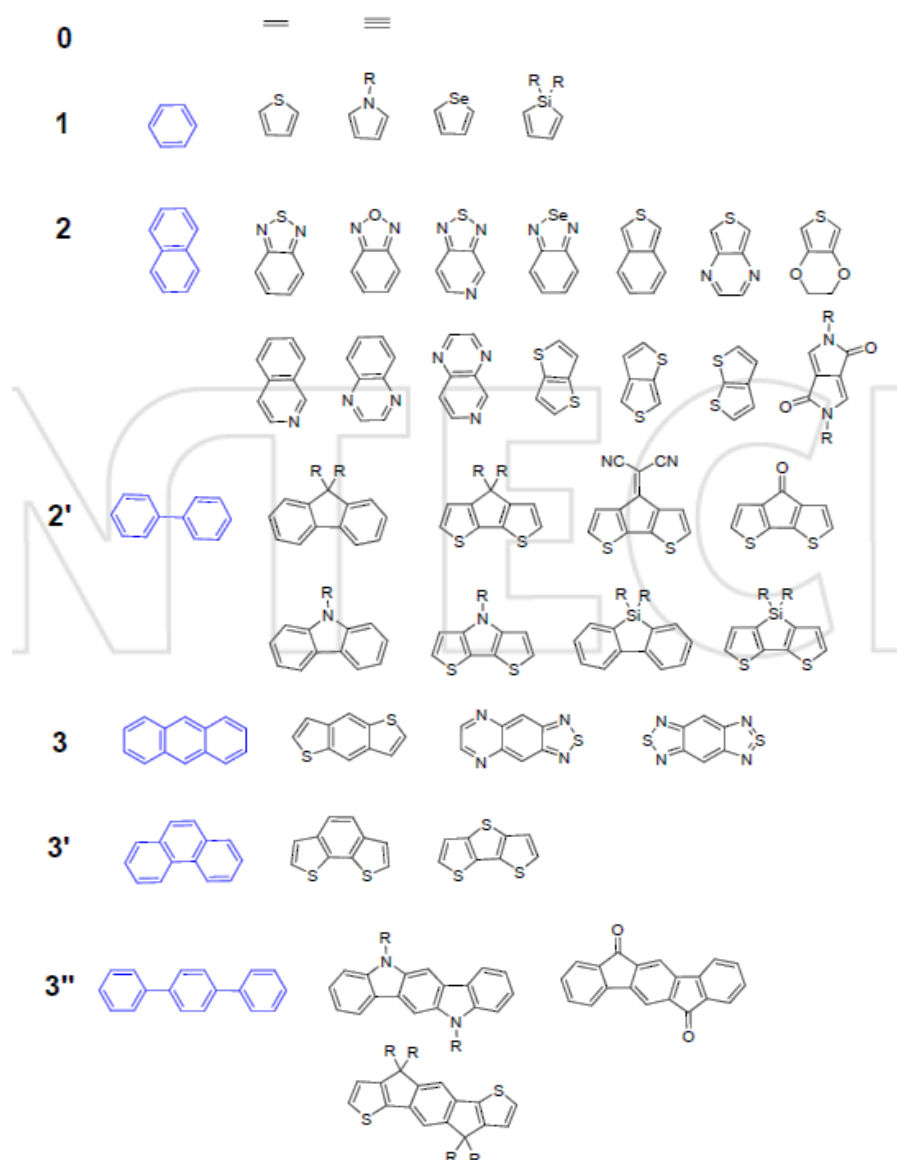


Figura 45. Estructuras de los monómeros más comunes para polímeros y oligómeros en células solares.

La importancia de este tipo de oligómeros se incrementó a finales de los 90 por el especial interés que despertaron en electrónica molecular y sistemas nanoscópicos, como hilos moleculares, donde se buscaban sistemas con elevada deslocalización electrónica formados por cadenas de 2 a 10 unidades monoméricas con distancias entre 65 y 120 Å. Sin embargo, se han podido determinar casos de

oligómeros que presentan una rápida saturación de la conjugación efectiva según se produce un incremento en la longitud de la cadena, alcanzándose el máximo potencial de oxidación antes que el tamaño máximo buscado, como consecuencia de un confinamiento de electrones π producido por factores estructurales, como el desorden rotacional o la energía de estabilización por resonancia del grupo aromático.⁸³ Recientemente, el estudio de oligómeros funcionalizados por derivados de tiofeno para dispositivos fotovoltaicos ha adquirido un especial interés debido a la elevada movilidad de huecos y electrones que exhiben. Aunque el anillo de tiofeno presenta una elevada diferencia de energía HOMO-LUMO, este band-gap se puede modular mediante modificaciones adecuadas de su estructura como pueden ser variaciones en la longitud del oligómero, funcionalizaciones del anillo en las posiciones 3 y 4 o la incorporación de espaciadores entre las unidades de tiofeno.

Los **oligo(tienilenvinilenos)** (nTV) presentan una excelente eficiencia de transmisión electrónica como se ha demostrado en cromóforos para óptica no-lineal.⁸⁴ La presencia de dobles enlaces entre los anillos de tiofeno incrementa el grado de coplanaridad del sistema y extiende la conjugación, reduciendo el impedimento estérico entre los anillos aromáticos, lo que es muy favorable para la utilización de estos compuestos en dispositivos electroópticos. Sin embargo, la baja solubilidad de los mismos sólo permitió preparar inicialmente oligómeros con un máximo de 7 unidades monoméricas. Con la introducción de sustituyentes alquílicos en las posiciones α o β de los anillos de tiofeno se pudo demostrar que la funcionalización de los anillos de tiofeno en posición α no influye ni en la solubilidad, ni en sus propiedades electrónicas, mientras que en posición β ha conducido a sistemas de nTV con valores de n superiores a 15 sin evidencia de saturación en la conjugación,⁸⁵ además de mejorar fuertemente la solubilidad y al mismo tiempo el potencial de oxidación del oligómero, mostrando un desplazamiento batocrómico en la absorción máxima y una reducción de la distancia HOMO-LUMO.⁸⁶

Un estudio teórico comparativo realizado con dímero de tienilenvinilenos (2TV) sin sustituciones en posición β (*Figura 46 a*) y con sustituyentes alquílicos

⁸³ J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173.

⁸⁴ I. Jestin, P. Frère, P. Blanchard, J. Roncali, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 7, 942.

⁸⁵ E. Elandaloussi, P. Frère, J. Roncali, *Chem. Commun.* **1997**, 301.

⁸⁶ E. Elandaloussi, P. Frère, P. Richomme, J. Orduna, J. Garin, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10774.

lineales (Figura 46 b) o ramificadas (Figura 46 c) ha puesto de manifiesto que los sustituyentes alquílicos producen una variación en la geometría de los orbitales HOMO, así como una distorsión de las densidades electrónicas de los orbitales HOMO-LUMO. Sin embargo, esta variación estructural no influye en el sistema electrónico π y sólo se observa una ligera variación en la planaridad del mismo.⁸⁷

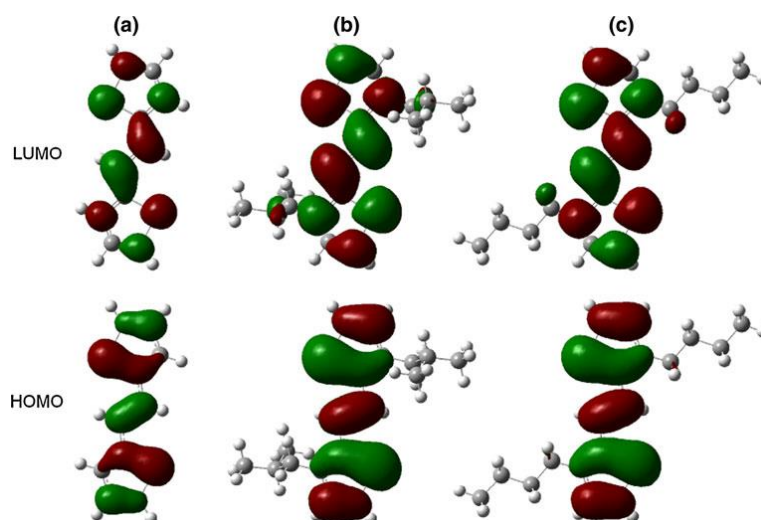


Figura 46. Distribución de los orbitales HOMO-LUMO para diferentes derivados de 2TV. (a) sin sustituyentes en posición β , (b) con sustituyentes alquílicos lineales y (c) con sustituyentes ramificados.

También cabe destacar que la presencia de heteroátomos (oxígeno o azufre) entre los anillos de tiofeno y las cadenas alquílicas proporciona una mayor riqueza electrónica en el oligómero. La incorporación de átomos de oxígeno en posición β genera una interacción $S \cdots O$ intramolecular que contribuye a la disminución de energía del band-gap de los orbitales HOMO-LUMO. La energía de los orbitales HOMO en sistemas con sustituyentes alcóxido es superior que en el caso de los sustituyentes alquílicos, esto provoca una disminución en el potencial de ionización del oligómero.⁸⁸ Además, cuando se tienen átomos de azufre en los sustituyentes se produce una mejora en la solubilidad y en los efectos electrónicos que provocan el aumento de la emisión de energía, optimizando su estabilidad electroquímica.

⁸⁷ G. Neculqueo, V. Rojas Fuentes, A. López, R. Matute, S. O. Vásquez, F. Martínez, *Struct. Chem.* **2012**, 23, 1751.

⁸⁸ N. Ono, H. Okumura, T. Murashima, *Heteroatom Chemistry*, **2001**, 12, 5, 414.

2.2 Antecedentes

Oligotienilenvinilenos para células solares sensibilizadas por colorante

Hasta la fecha se han sintetizado sistemas nTV que incluyen de dos a seis unidades de tienilenvinileno como sensibilizadores para células solares (DSSC). Esta nueva serie de colorantes presenta un amplio espectro de absorción y elevados coeficientes de extinción molar. Uno de los primeros sistemas descritos con este tipo de oligómeros consta de cuatro unidades TV y porta, como grupo de anclaje, un sustituyente de tipo cianoacrílico (*Figura 47*). Presenta un máximo de absorción a 557 nm y un coeficiente de extinción molar superior a $26.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, dando una eficiencia de conversión global en torno al 4%. El orbital HOMO se encuentra distribuido a lo largo de la estructura conjugada 4TV y el orbital LUMO sobre el grupo cianoacrílico que favorecerá el transporte de carga desde la zona dador (4TV) del sistema a la zona aceptor (grupo cianoacrílico) cuando se produzca la fotoexcitación.⁸⁹

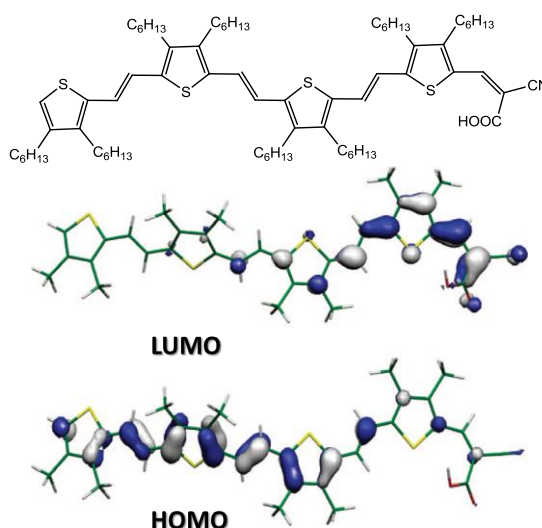


Figura 47. Estructura y distribución HOMO-LUMO de un oligómero 4TV.

Con el fin de optimizar la transferencia de carga hacia el grupo de anclaje, se preparó un nuevo colorante derivado del anterior incorporando trifetilamina

⁸⁹ R. Caballero, E. M. Barea, F. Fabregat-Santiago, P. de la Cruz, L. Márquez, F. Langa, J. Bisquert, *J. Phys. Chem. C*. **2008**, *112*, 18623.

como grupo dador de electrones, capaz de aumentar la recolección de luz, compuesto **FL-7** (Figura 48). Este sistema presentó un desplazamiento batocrómico de la banda de absorción máxima de 20 nm y un aumento del coeficiente de extinción molar del doble respecto al oligómero anterior. El valor de eficiencia del dispositivo para DSSC preparado con dicho compuesto fue superior al obtenido con el oligómero predecesor, aunque estos DSSCs presentaron procesos de recombinación entre el TiO₂ y el electrolito I₃⁻/I⁻ debido a que la elevada conjugación favorece la transferencia de huecos que hace que la regeneración del estado excitado del colorantes sea más compleja.⁹⁰

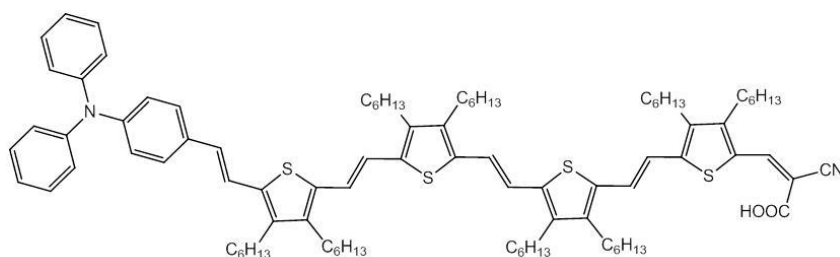


Figura 48. Estructura del colorante **FL-7**.

El estudio fotovoltaico con este tipo de oligómeros se amplió a toda una serie de tienilenvinilenos (nTV, n=2-6) con sustituyentes en las posiciones β (Figura 49). Estos trabajos mostraron que el aumento de la conjugación mejora la eficiencia de conversión global hasta n=4 y tras esto, dicho aumento empeora las eficiencias debido a que el incremento de la recombinación es un efecto mayor al de la recolección de carga.⁹¹

⁹⁰ J. N. Clifford, A. Forneli, L. López-Arroyo, R. Caballero, P. de la Cruz, F. Langa, E. Palomares, *ChemSusChem*. **2009**, 2, 344.

⁹¹ E. M. Barea, R. Caballero, F. Fabregat-Santiago, P. De La Cruz, F. Langa, J. Bisquert, *ChemPhysChem* **2010**, 11, 245.

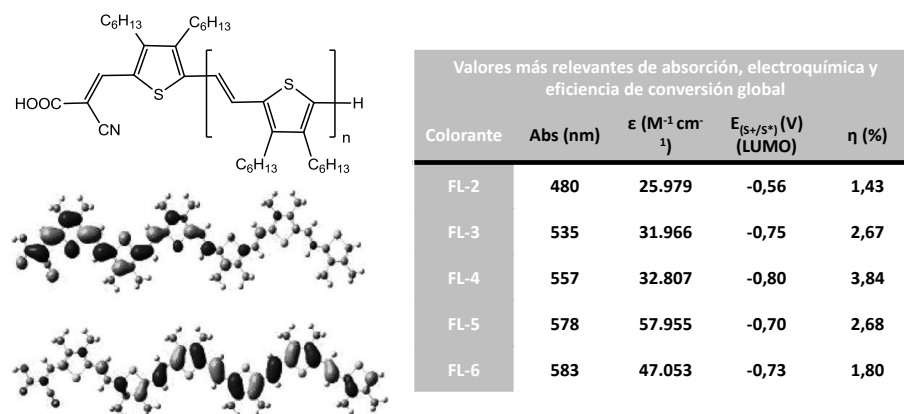


Figura 49. Estructura y valores importantes de los colorantes FL-n.

La investigación de nuevos colorantes basados en nTV continúa, pretendiéndose diseñar y optimizar nuevas estructuras que presenten una regeneración del colorante como proceso fotovoltaico preferente frente a una recombinación de carga más lenta. Así, se han preparado nuevos sensibilizadores para DSSC formados por sistemas *push-pull* con anillos de porfirina sobre los que se han incorporado derivados nTV, ya que las porfirinas presentan unas extraordinarias propiedades electrónicas y unos elevados coeficientes de extinción molar en la región del IR cercano, además de un bajo coste sintético. Uno de los sistemas de tipo *push-pull* estudiado (Figura 50) presenta una porfirina de zinc a la que se ha unido una subunidad de 2TV y como grupo de anclaje ácido cianoacrílico, el aumento de la conjugación ha permitido que se obtenga una mayor absorción en la región entre 450 y 650 nm, y un incremento en el rendimiento del dispositivo. Se ha realizado un estudio comparativo de este nuevo sistema *push-pull* con sus precursores, porfirina/grupo de anclaje y 2TV/grupo de anclaje, obteniéndose que el nuevo colorante presenta unos valores de eficiencia de fotocorriente (IPCE) triple que valores de los sistemas de los que deriva.

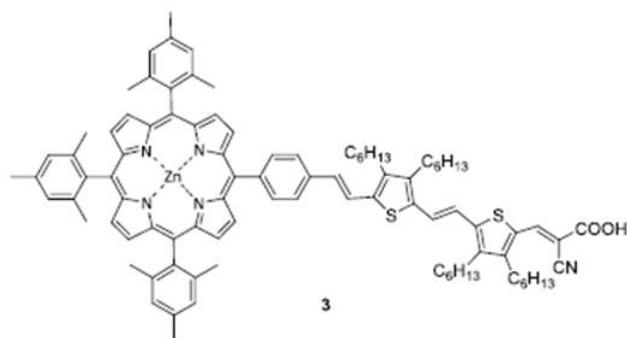


Figura 50. Estructura del colorante Zn-porfirina-2TV.

El estudio teórico de este sistema D- π -A, ha puesto de manifiesto que la subunidad de tienilenvinileno facilita la extensión de la conjugación generando una banda de transferencia de carga desde la porfirina hacia el grupo de anclaje, se ha observado como la densidad electrónica del orbital HOMO del colorante se deslocaliza sobre la porfirina y el 2TV, mientras que la energía del orbital LUMO se encuentra bien definida sobre el cianoacético y el tienilenvinileno adyacente (Figura 51). La eficiencia de este sistema *push-pull* fue ligeramente superior a la del colorante **N719** en las mismas condiciones de preparación del dispositivo.⁹²

⁹² E. M. Barea, R. Caballero, L. López-Arroyo, A. Guerrero, P. de la Cruz, F. Langa, J. Bisquert, *ChemPhysChem* **2011**, 12, 961.

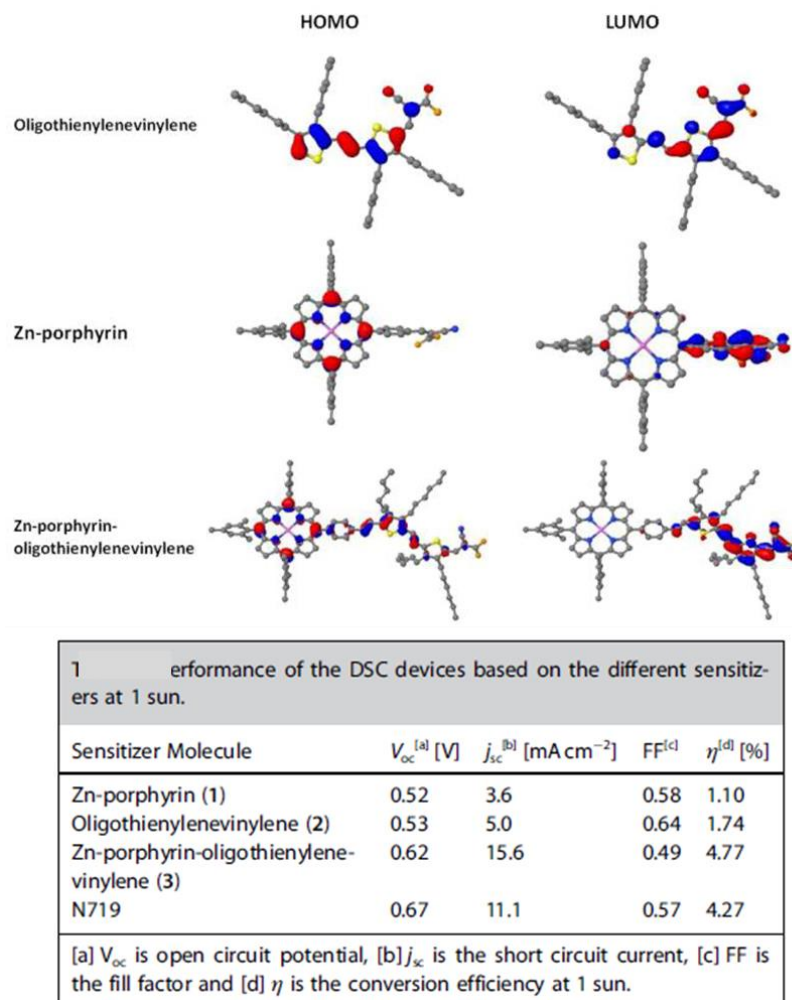


Figura 51. Distribución teórica de los orbitales HOMO-LUMO y valores de eficiencia global del colorante Zn-porfirina-2TV.

Recientemente se ha descrito un sensibilizador para DSSC con estructura tipo estrella (star-shaped) que presenta un anillo bencénico en su núcleo y tres subunidades de oligómero 4TV (Figura 52).⁹³ Este compuesto muestra un ligero aumento de la absorción hacia el rojo con respecto a las unidades individuales de oligómero 4TV que permitirá una mayor recolección de luz. Sin embargo, se observa una disminución en el coeficiente de extinción molar ya que se agrega con facilidad en disolventes orgánicos.

⁹³ M. Urbani, E. M. Barea, R. Trevisan, A. Aljarilla, P. de la Cruz, J. Bisquert, F. Langa, *Tetrahedron Letters*, **2013**, 54, 431.

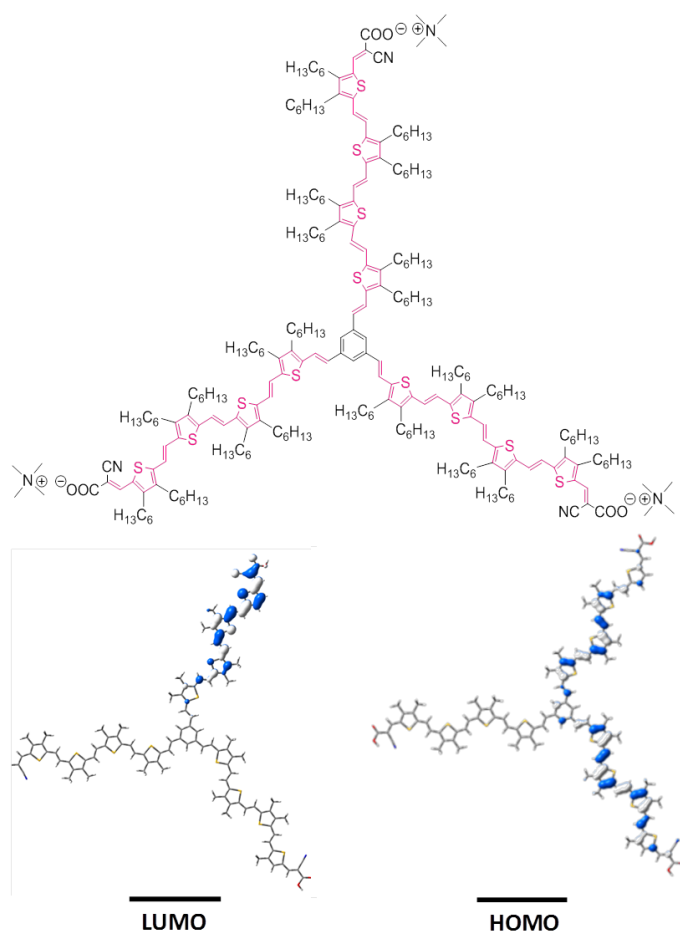


Figura 52. Estructura del colorante con forma de estrella.

Cuando se realizaron los estudios teóricos sobre la densidad electrónica se obtuvo una distribución HOMO-LUMO como la que se muestra en la *Figura 52*. Los valores de eficiencia de conversión global obtenidos son dependientes de los electrolitos utilizados en el dispositivo, llegando a alcanzarse un valor máximo de 3,11%.

Oligotienilenvinilenos en complejos de Rutenio(II)

Recientemente se han descrito dos nuevos colorantes para DSSC basados en complejos de rutenio que presentan agrupaciones de tipo tienilenvinileno en su estructura con sustituyentes alquílicos (*Figura 53*).⁹⁴

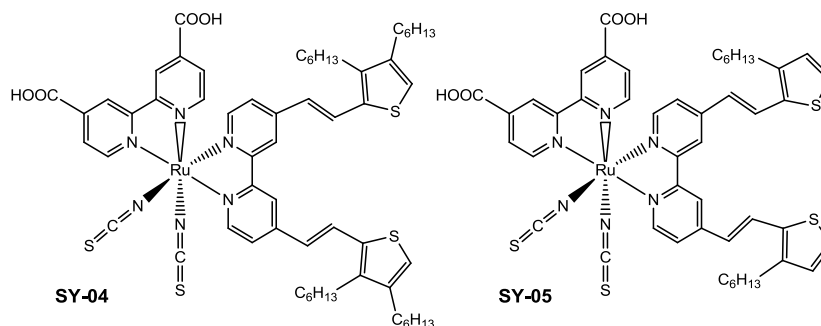


Figura 53. Estructura de los colorantes SY-04 y SY-05.

Es destacable el desplazamiento batocrómico de la banda de transferencia de carga metal-ligando de estos compuestos al compararlos con el colorante **N3**, además de un notable incremento del coeficiente de extinción molar como consecuencia del aumento de la conjugación. Diferentes estudios electroquímicos han determinado que la diferencia energética HOMO-LUMO es menor que en el caso del colorante **N3**. Estudios teóricos sobre cómo se distribuyen estos orbitales muestran que su distribución se ajusta a lo esperado para los complejos polipiridínicos de Ru(II), es decir, el orbital HOMO se distribuye sobre el metal y los grupos isotiocianato mientras que el orbital LUMO se sitúa sobre el ligando bipiridínico de anclaje (*Figura 54*).

⁹⁴ A. Anthonyamy, Y. Lee, B. Karunakaran, V. Ganapathy, S.-W. Rhee, S. Karthikeyan, K. S. Kim, M. J. Ko, N.-G. Park, M.-J. Juf, J. K. Kim, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 12389.

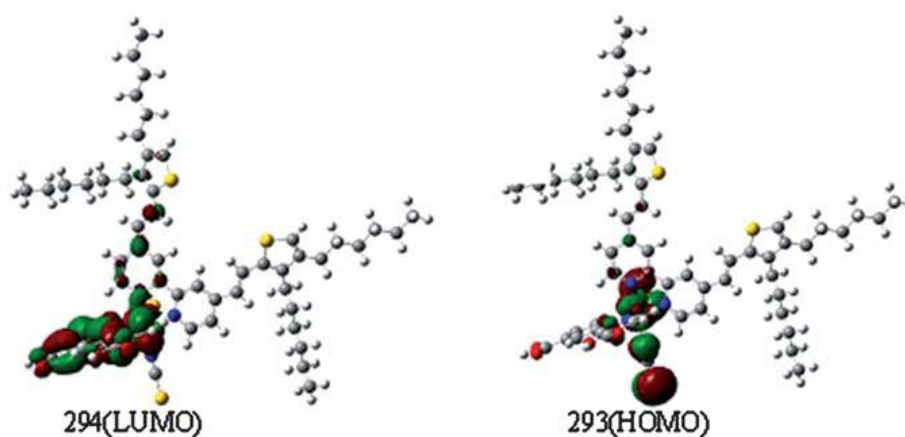


Figura 54. Distribución teórica de los orbitales HOMO-LUMO del colorante **SY-04**.

En la siguiente tabla se han recogido los valores fotovoltaicos obtenidos en dispositivos basados en estos colorantes y comparados con los del colorante **N3** preparados en las mismas condiciones.

Photovoltaic performance of DSCs with different sensitizers under AM 1.5 light illumination (100 mW cm^{-2})

Dyes	$J_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$	V_{oc}/V	ff	η (%)	Thickness/ μm
SY-04	14.7	0.756	0.695	7.70	$12 + 5^a$
SY-05	13.6	0.750	0.694	7.08	$12 + 5^a$
N3	13.1	0.669	0.691	6.05	$12 + 5^a$

^a 400 nm sized TiO_2 anatase scattering layer. The active areas of the cells were 0.250 cm^2 without a mask.

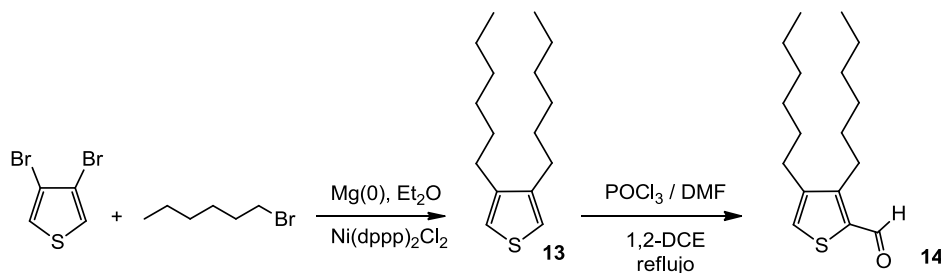
Tabla 6. Valores fotovoltaicos de los colorantes **SY-04** y **SY-05** comparados con los de **N3**.

2.3 Resultados y discusión

2.3.1 Síntesis y caracterización de los tienilenvinilenos

Síntesis de los monómeros de tienilenvinileno

La síntesis de los monómeros portadores de grupos alquílicos en posiciones 3 y 4 se inició con una doble reacción de acoplamiento cruzado que condujo al compuesto **13**, como se muestra en el *Esquema 6*, con un rendimiento del 87%.⁹⁵



Esquema 6. Síntesis de los monómeros con cadenas alquílicas.

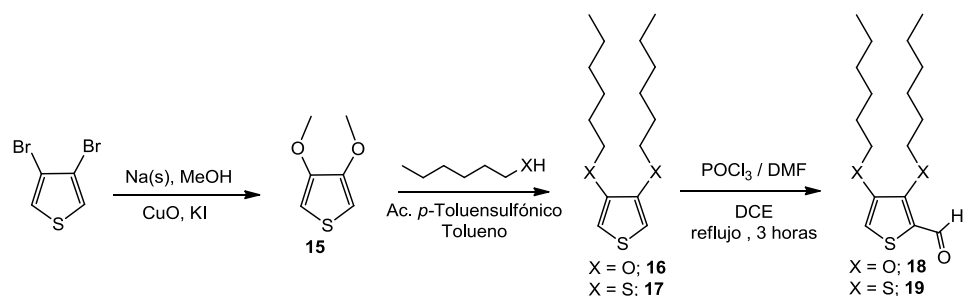
Esta reacción de acoplamiento de tipo Kumada implica la preparación *in situ* de un reactivo de Grignard derivado del 1-bromohexano para su posterior tratamiento con 3,4-dibromotiofeno en presencia de $\text{Ni(dppp)}_2\text{Cl}_2$ como catalizador.⁹⁶ A continuación se llevó a cabo la formilación de Vilsmeier según el procedimiento descrito por Roncali, dando lugar al compuesto **14** (95%).⁹⁷

Para la preparación de los derivados de tiofeno con grupos alcoxilo y alquilsulfuro se siguió la ruta sintética representada en el *Esquema 7*.

⁹⁵ a) C. Ringenbach, A. De Nicola, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 12, 4708 b) S. Franco, J. Garín, N. Martínez de Baroja, R. Pérez-Tejada, J. Orduna, Y. Yu, M. Lira-Cantú, *Org. Lett.* **2012**, 14, 3, 752.

⁹⁶ K. Tamao, Y. Kiso, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4374.

⁹⁷ E. Elandaloussi, P. Frère, P. Richomme, J. Orduna, J. Garin, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10774.



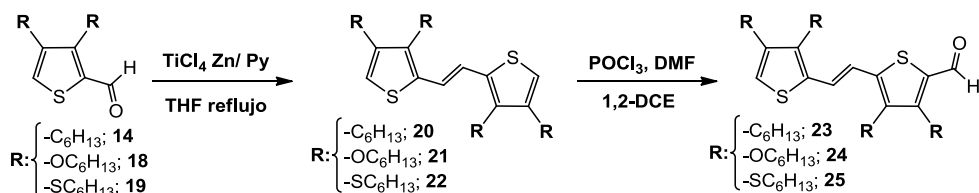
Esquema 7. Síntesis de los monómeros con heterocadenas **16**, **17**, **18** y **19**.

En la primera etapa se realizó una sustitución nucleófila de los átomos de bromo por grupos metoxilo dando el compuesto **15**.⁹⁸ Posteriormente, se realizó un intercambio del grupo metoxilo por tratamiento con 1-hexanol ó 1-hexanotiol en medio ácido que dio lugar a la obtención de los compuestos **16** y **17** con rendimientos del 90% y 67%, respectivamente, utilizando un dean-stark que facilitó estos resultados.⁹⁹ Finalmente, se prepararon los formilderivados, **18** y **19** en condiciones de Vilsmeier, con rendimientos del 81% y 98%, respectivamente.¹⁰⁰

Síntesis de los oligómeros de tienilenvinileno

Se han preparado oligómeros de tienilenvinileno (TV) con 2 unidades de TV (2TV) portadores tanto de cadenas alquílicas como de heterocadenas (con átomos de oxígeno o de azufre) y oligómeros con 4 unidades (4TV) portadores de cadenas alquílicas.

La síntesis de los derivados de 2TV se ha representado en el *Esquema 8*.



Esquema 8. Síntesis de los oligómeros 2TV **20-22** y **23-25**.

Los derivados **20**, **21** y **22** se obtuvieron utilizando un acoplamiento de McMurry según se describe en la bibliografía,^{97,100} una dimerización de los

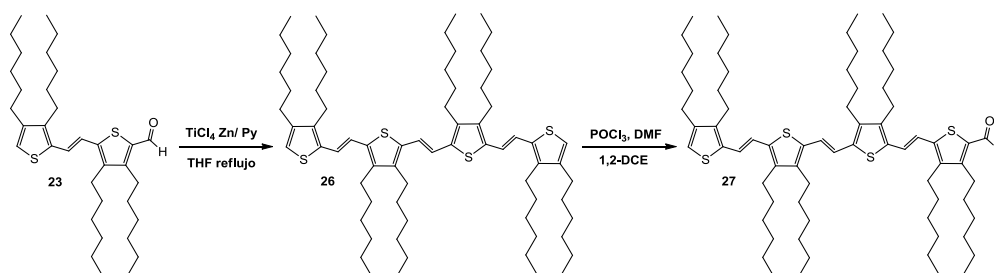
⁹⁸ Z. Wang, F. Tao, L.-Y. Xi, K.-G. Meng, W. Zhang, Y. Li, Q. Jiang, *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 4005.

⁹⁹ F. Goldoni, B. M. W. Langeveld-Voss, E.W. Meijer, *Synth. Comm.* **1998**, *28*, 12, 2237.

¹⁰⁰ S. Akoudad, P. Frère, N. Mercier, J. Roncali, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 12, 4267.

formilderivados **14**, **18** y **19** en presencia de TiCl_4 dando los compuestos **20** y **21** previamente descritos, con unos rendimientos del 70% y 78%, respectivamente, y el compuesto **22** con un rendimiento del 79%. Por último, la reacción con POCl_3 y DMF en 1,2-dicloroetano condujo a los 2TV-formilderivados **23**, **24** y **25** con rendimientos del 97%, 80% y 57%, respectivamente. En estas reacciones es importante controlar el número de equivalentes y el tiempo de reacción para minimizar la formación de productos secundario de tipo bisaldehído.

Para la preparación de los oligómeros 4TV (*Esquema 9*) se siguió la misma metodología que la utilizada para la obtención de los compuestos 2TV, una dimerización vía acoplamiento de McMurry para dar el compuesto **26** (61% de rendimiento), seguido de formilación de Vilsmeier obteniéndose el compuesto **27** con un rendimiento del 54%.⁹² En esta última etapa, el control de la formación de producto secundario (bisaldehído) fue más complejo, debido a la pérdida de regioselectividad en las posiciones α de los anillos de tiofeno, la formilación de una de dichas posiciones no desactiva la otra, como consecuencia de la distancia existente entre esas posiciones.



Esquema 9. Síntesis de los oligómeros 4TV.

Caracterización de los tienilenvinilenos

Los compuestos **13** a **21**, **23**, **26** y **27** han sido descritos previamente y sólo se han realizado los espectros de ^1H -RMN para confirmar su obtención. El resto de oligómeros se caracterizaron por ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, UV-Vis y EM (FAB^+).

En la *Figura 55* se han representado los espectros de ^1H -RMN realizados en CDCl_3 de los formilderivados-2TV **23**, **24** y **25**.

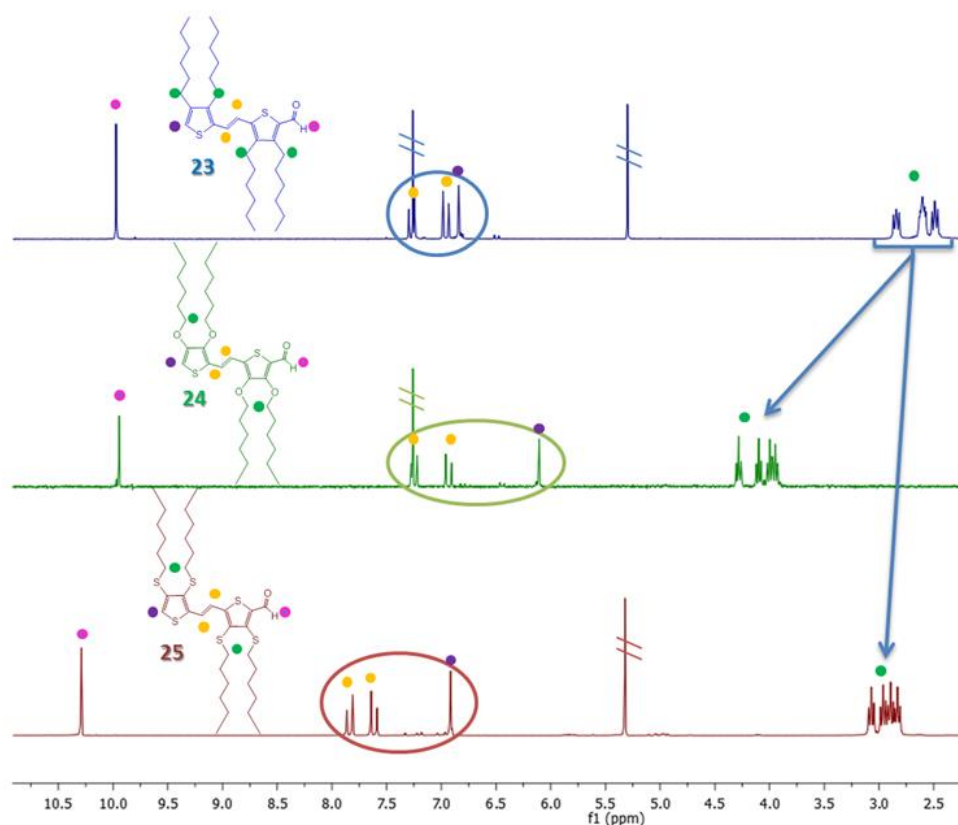


Figura 55. Espectros de ^1H -RMN de los dímeros 2TV **23**, **24** y **25** en CDCl_3 .

Se puede observar el efecto que ejercen los heteroátomos presentes en los sustituyentes sobre el protón α del anillo de tiofeno y los protones vinílicos de los compuestos **24** y **25**. Así, en el compuesto **23**, con cadenas alquílicas, el protón α se muestra a 6,84 ppm, y a 6,90 ppm en **25**, mientras que en **24** se muestra a 6,11 ppm con un fuerte apantallamiento. Los protones vinílicos aparecen en forma de dobletes a 7,27 y 6,96 ppm para **23**, y de manera similar para **24** apenas presentan variación alguna, sin embargo en **25** sufren un pronunciado desapantallamiento observándose a 7,82 y 7,59 ppm. Las señales de los protones de los grupos formilo para **23** y **24** se pueden ver a 9,97 ppm a 9,94 ppm, y la de **25** se muestra a 10,27 ppm, sufriendo un acusado desapantallamiento. También las señales de los protones alquílicos se ven afectadas por ambos heteroátomos, produciéndose un desapantallamiento más acusado en **24**.

En los espectros de ^{13}C -RMN de los compuestos **24** y **25** (Figura 56) destacar, especialmente, las señales de los carbonos de los grupos formilo que aparecen a 180 y 183 ppm, respectivamente.

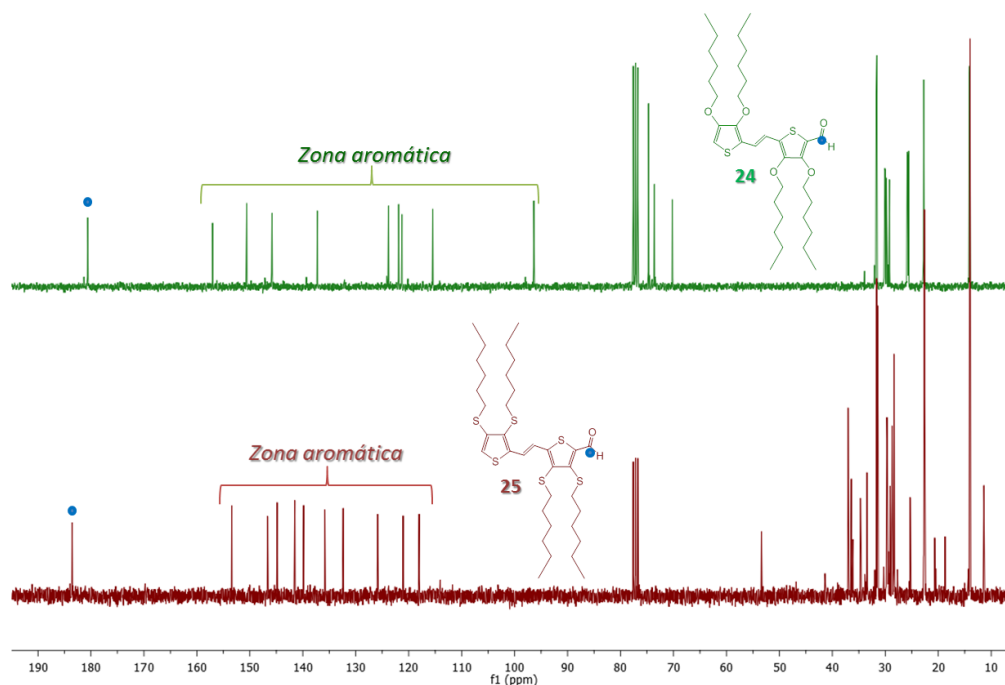


Figura 56. Espectros de ^{13}C -RMN de los oligómeros 2TV **24** y **25** en CDCl_3 .

Los espectros de UV-Vis de los compuestos **21** y **24** portadores de grupos alcoxilo presentan una amplia absorción hasta la región de 450 nm, con bandas a 235 y 285 nm con mayores coeficientes de extinción molar debidas a las transiciones π - π^* de los anillos de tiofeno, y a 350 y 390 nm correspondientes a la conjugación del dímero TV con los dobles enlaces y a las aportaciones de los átomos de oxígeno, siendo más intensa la banda del compuesto **24** por la presencia del grupo carbonilo (Figura 57).

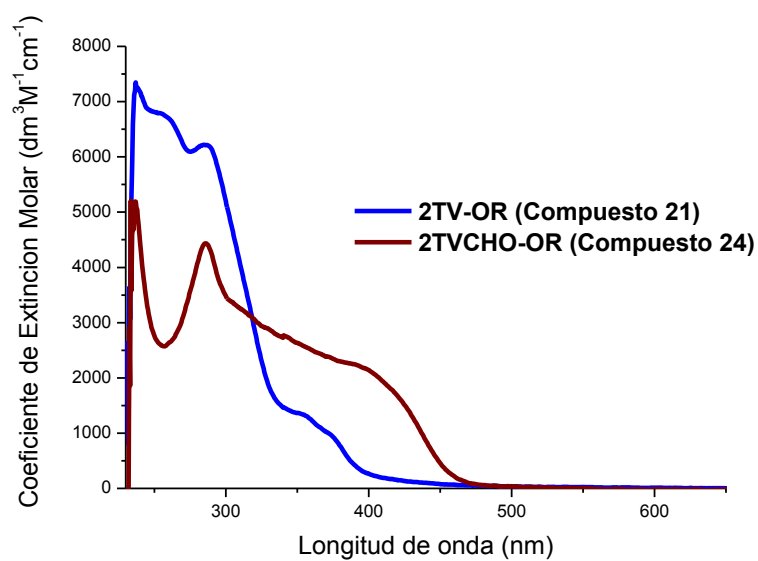


Figura 57. Espectros UV-Vis de los dímeros 2TV con grupos alcoxilo **21** y **24** en DCM.

En el caso de los compuestos **22** y **25**, con grupos alquilsulfuro, las bandas que se observan muestran coeficientes de extinción molar superiores que en los compuestos anteriores, **21** y **24**, presentando el compuesto **22** bandas a 229, 324 y 381 nm y **25** a 226, 266 y 407 nm (Figura 58).

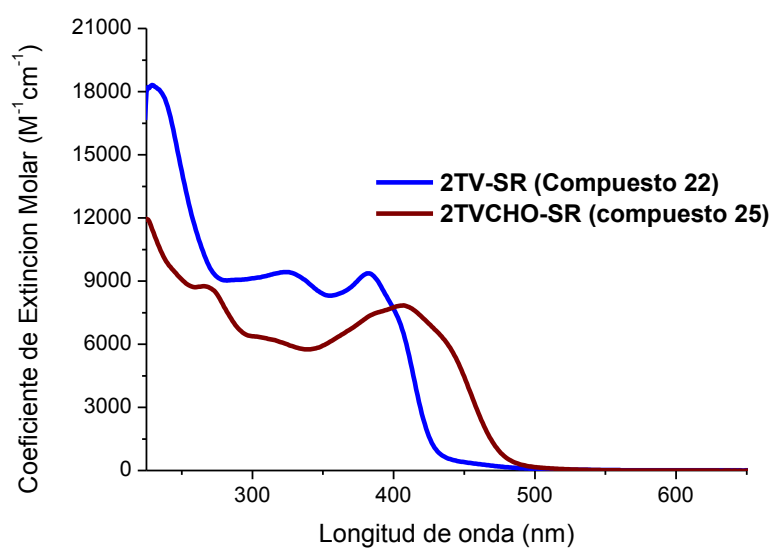
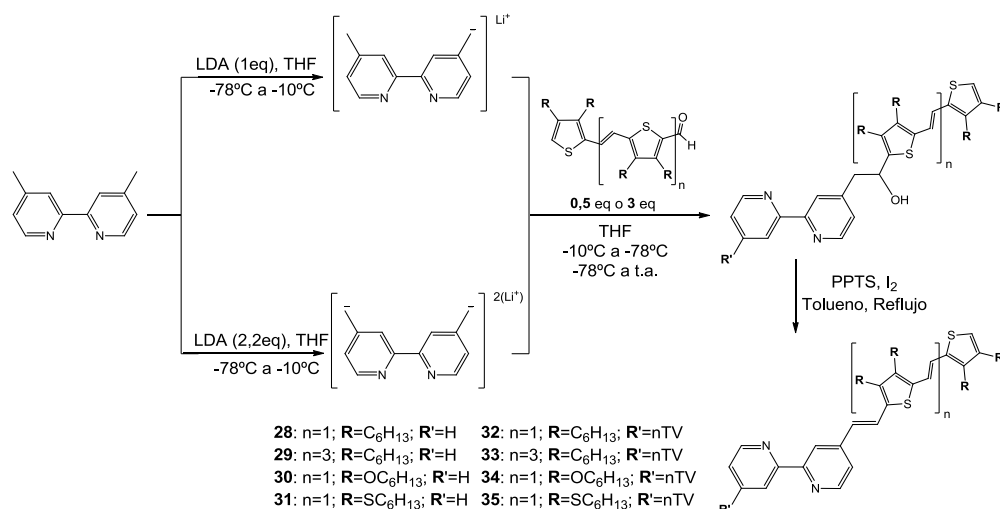


Figura 58. Espectros UV-Vis de los dímeros 2TV con grupos alquilsulfuro **22** y **25** en DCM.

2.3.2 Síntesis y caracterización de los ligandos bipyridínicos

Síntesis de los ligandos bipyridínicos

Se han preparado dos series de ligandos de bipyridina portadores de oligómeros de TV, en una de ellas se ha funcionalizado únicamente uno de los anillo piridínicos, mientras que la otra serie porta grupos tienilenvinileno en los dos anillos de bipyridina. En el *Esquema 10* se han representado las rutas sintéticas para la preparación de ambas series.¹⁰¹



Esquema 10. Síntesis de los ligandos bipyridínicos **28-35**.

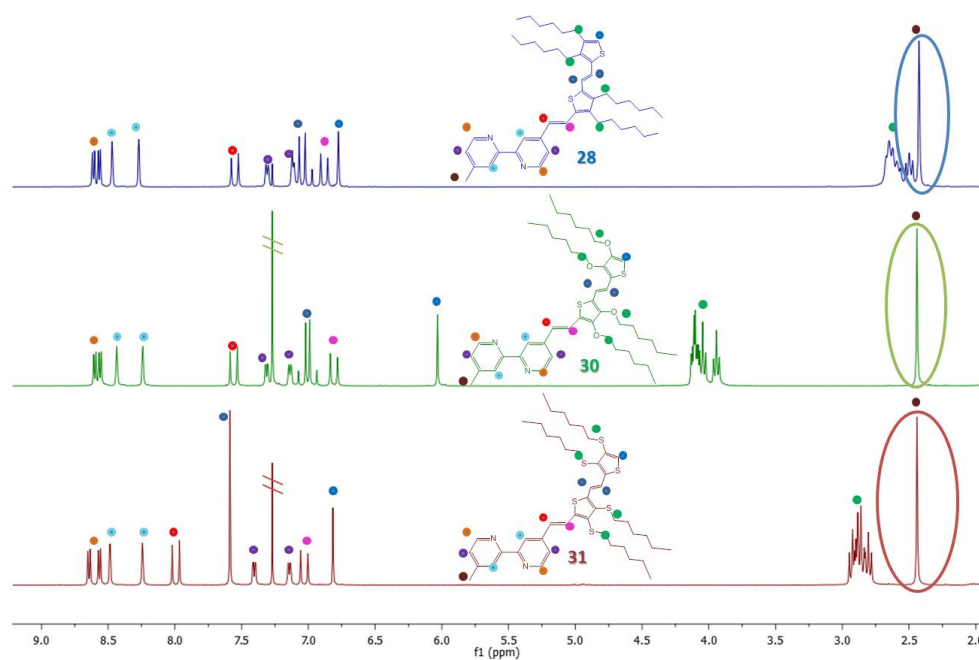
Una adición nucleófila sobre los formilderivados de nTV **23**, **24**, **25** y **27** con los monoaniones y dianiones derivados de 4,4'-dimetil-2,2'-bipyridina, preparados *in situ* con LDA a -78 °C, seguido de deshidratación con *p*-toluensulfonato de piridinio (PPTS) en presencia de yodo dio lugar a los ligandos bipyridínicos monosustituídos **28**, **29**, **30** y **31** con rendimientos del 82%, 65%, 79% y 54%, respectivamente, y a los derivados de bipyridina disustituídos **32**, **33**, **34** y **35** (74%, 58%, 62% y 27%). Todos los compuestos se purificaron por cromatografía en columna con SiO₂ y como eluyente mezclas de hexano/CH₂Cl₂ con un aumento progresivo de la polaridad hasta utilizar sólo CH₂Cl₂ con 1% Et₃N, después de la

¹⁰¹ a) L. Viau, O. Maury, H. Le Bozec, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 125. b) O. Lohio, L. Viau, O. Maury, H. Le Bozec, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 1229. c) T. Chatterjee, M. Sarma, S. K. Das, *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 1985.

recuperación del nTV de partida sin reaccionar, y posteriormente, una segunda purificación por cromatografía de exclusión de tamaño (SEC) usando Biobeads® como gel y tolueno como disolvente.

Caracterización de los ligandos bipiridínicos monosustituídos 2TV

En la *Figura 59* se han recogido los espectros de ^1H -RMN realizados en CDCl_3 de los ligandos de bipiridina monosustituídos con dímeros de TV, **28**, **30** y **31**.



*Figura 59. Espectros de ^1H -RMN de los ligandos bipiridínicos monosustituídos con dímeros 2TV **28**, **30** y **31** en CDCl_3 .*

En los tres compuestos **28**, **30** y **31** se observa que las señales de los protones del anillo de bipiridina aparecen a los mismos desplazamientos químicos, sin que se vean afectados por los heteroátomos de los sustituyentes en los anillos de tiofeno. La señal del protón α del anillo de tiofeno terminal en el compuesto **30** sufre un fuerte apantallamiento producido por el átomo de oxígeno del sustituyente en β y aparece a 6,02 ppm comparada con las mismas señales para **28** y **31** donde se observan a 6,77 y 6,81 ppm, respectivamente. Las señales de los protones vinílicos contiguos a los anillos de bipiridina se muestran muy similares para **28** y **30**, apareciendo como dos dobletes (puntos rojo y rosa) a 7,54, 6,87 ppm

para el primero y 7,55, 6.80 ppm, en el segundo compuesto, y en el caso de **31** aparecen ligeramente desapantalladas a 7,98 y 7,02 ppm, con elevadas constantes de acoplamiento en todos los casos ($J = 15,8, 16,1$ y $16,2$ Hz, respectivamente), indicando una estereoquímica *trans* para los mismos. Los protones de los dobles enlaces del grupo tienilenvinileno en **28** y **30** se presentan en forma de doblete para los dos protones, siendo muy referibles en ambos casos a 7,04 y 7,00 ppm, respectivamente, sin embargo para **31** se observa un elevado desapantallamiento debido al efecto producido por el átomo de azufre, apareciendo a 7,58 ppm en forma de singlete. Finalmente, se observa un acusado efecto desapantallante sobre los protones del grupo metileno en α de las cadenas alquílicas en **30** (grupos alcóxido) apareciendo entre 4,12-3,91 ppm. Además, destacar la señal del grupo metilo sobre la bupiridina indicando, junto con las señales aromáticas de los anillos piridínicos, de que solo hay un grupo 2TV en el ligando que aparece en torno a 2,40 ppm para los tres compuestos.

Al comparar los espectros de ^{13}C -RMN de estos ligandos (*Figura 60*) se observa que las señales de los carbonos 2 y 2' del anillo de bupiridina aparecen a desplazamientos químicos referibles en los tres compuestos, sobre 157 - 156 ppm. Las señales de los carbonos alifáticos unidos a los anillos de la bupiridina aparecen entre 74 a 70 ppm en el compuesto **30**, mientras que no destacan del resto de las señales alifáticas para **28** y **31**.

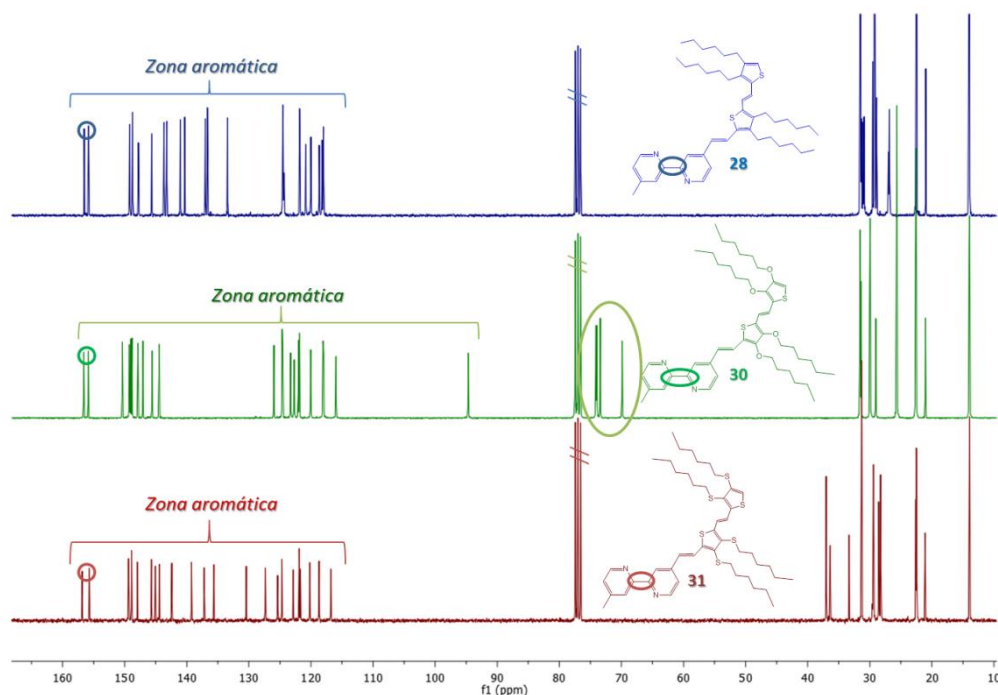


Figura 60. Espectros ^{13}C -RMN de los ligandos bipyridínicos monosustituídos **28**, **30** y **31** en CDCl_3

En los espectros UV-Vis de **28** y **30** se pueden observar las bandas características de los anillos de bipyridina (transiciones π - π^*) que aparecen en torno a 245 nm y 290 nm, y las debidas a los grupos 2TV sobre 425 nm, bandas que sufren un fuerte desplazamiento hacia el rojo respecto a sus precursores. Para el compuesto **31** se observa un desplazamiento batocrómico comparado con los otros dos ligandos en la zona de las transiciones π - π^* de la bipyridina, mostrando tres bandas, así como un hombro en la banda de absorción correspondiente a las transiciones de los 2TV (Figura 61).

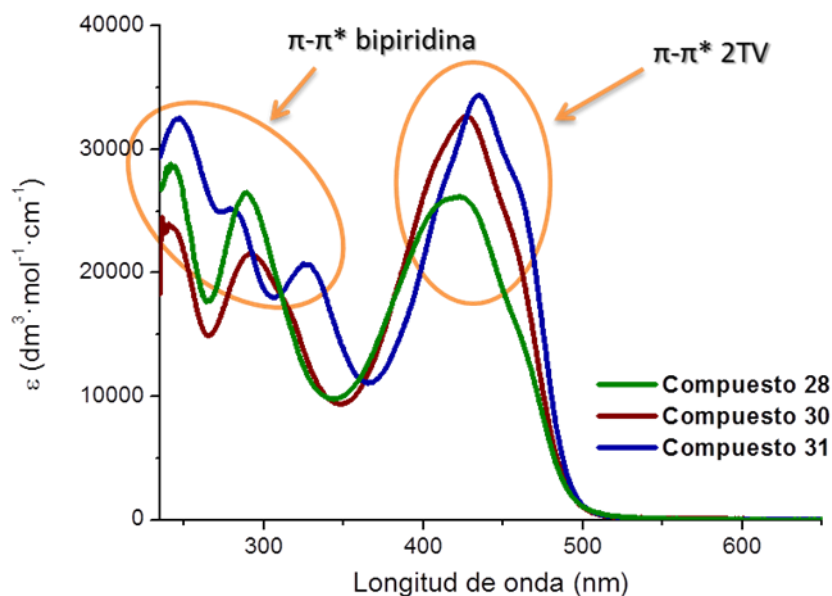


Figura 61. Espectros UV-Vis de los ligandos bipyridínicos monosustituídos **28**, **30** y **31** en DCM

Caracterización de los ligandos bipyridínicos bisustituídos 2TV

Los espectros de ^1H -RMN de los ligandos bisustituídos con derivados de 2TV (Figura 62) son más sencillos que los espectros de los ligandos monosustituídos debido a la mayor simetría de las moléculas. Los protones del anillo de bipyridina se diferencian perfectamente en cada uno de los compuestos, H-6 (y H-6') como doblete en torno a 8,65 ppm, H-3 (y H-3') singlete a 8,50 ppm y H-5 (y H-5') doblete a 7,40 ppm. Las señales de los protones de los dobles enlaces apenas sufren variación al comparar los espectros de **32** y **34**, mientras que en el caso del compuesto **35** se observa un desapantallamiento de dichos protones, igual que sucedía en el compuesto monosustituído **31**. En cuanto a la señal debida al protón α del anillo de tiofeno en el compuesto **34** aparece muy apantallada, 6,02 ppm, respecto de las mismas señales en **32** y **35**, como se ha comentado anteriormente para el ligando monosustituído **30**.

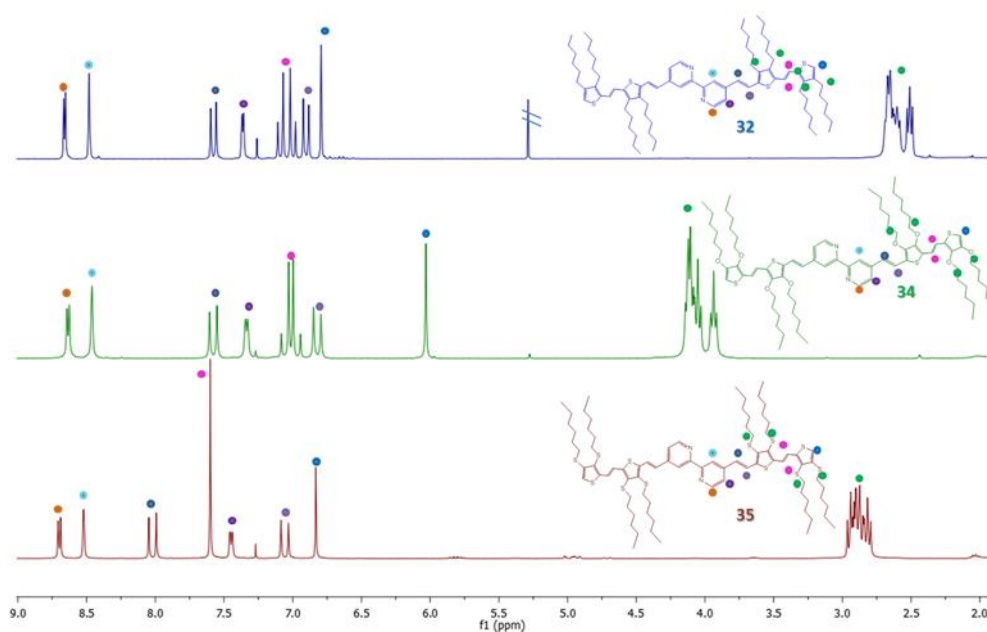


Figura 62. Espectros ^1H -RMN de los ligandos de bipyridina bisustituídos con dímeros 2TV **32**, **34** y **35** en CDCl_3 .

Por espectroscopía de UV-Vis se puede observar la gran similitud existente entre las dos series de ligandos, monosustituídos y bisustituídos, mostrando un incremento en los valores de los coeficientes de extinción molar de la banda correspondiente a los grupos 2TV (Figura 63).

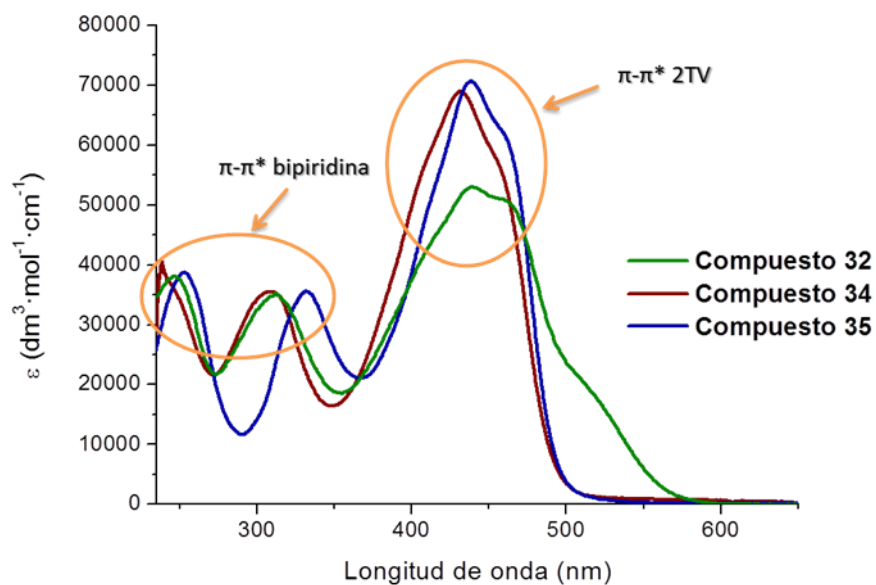


Figura 63. Espectros UV-Vis de los ligandos bipyridínicos bisustituidos **32**, **34** y **35** en DCM

Caracterización de los ligandos bipyridínicos 4TV

En los espectros de ^1H -RMN (Figura 64) de los ligandos de bipyridina mono- y bifuncionalizados con 4TV (**29** y **33**) se observa que las señales de todos los protones son referibles a los presentados por los ligandos portadores de unidades 2TV, compuestos **28** y **32**. Además, se muestra un singlete intenso correspondiente a los protones de los vinilos cercanos a los tiofenos 2 y 3 del oligómero a 7,00 y 7,02 ppm.

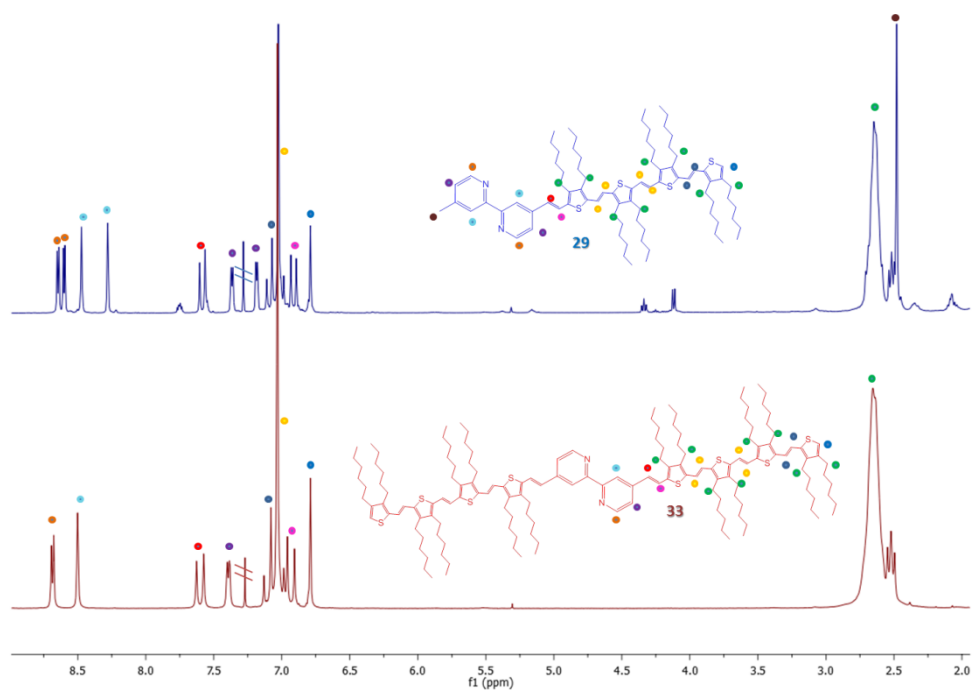


Figura 64. Espectros de ^1H -RMN de los ligandos bipiridínicos mono- y bisustituídos por unidades de 4TV **29** y **33** en CDCl_3

En la Figura 65 se pueden observar los espectros de UV-Vis de los ligandos mono- y bisustituídos con derivados de 4TV. Ambos compuestos presentan las absorciones características de los anillos de bipiridina en torno a 300 y 355 nm, y las correspondientes a los grupos TV a 544 nm para **29**, y a 525 nm junto con un hombro a 556 nm en el ligando bisustituído **33**, estas últimas bandas presentan intensidades 3 veces superiores que en el ligando monosustituído **29**.

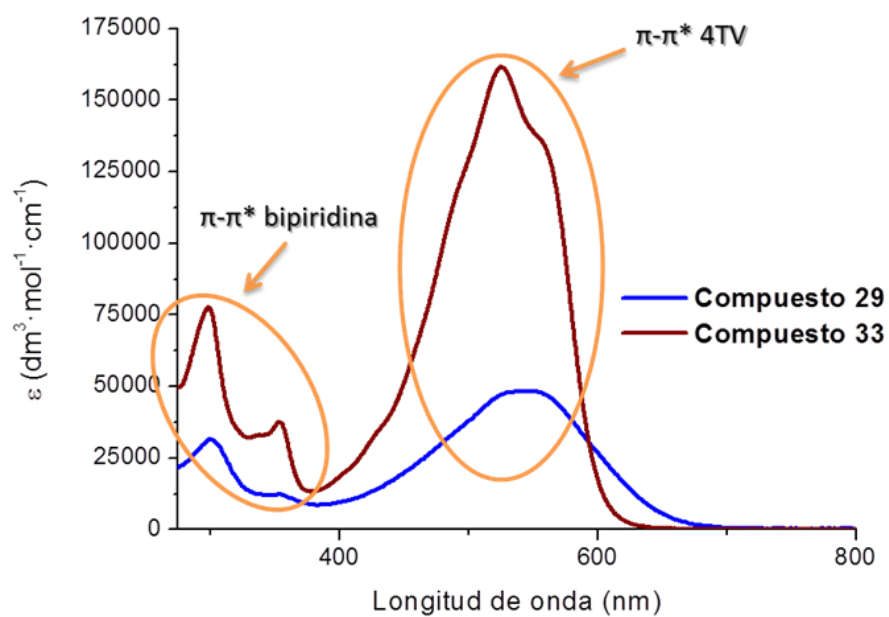
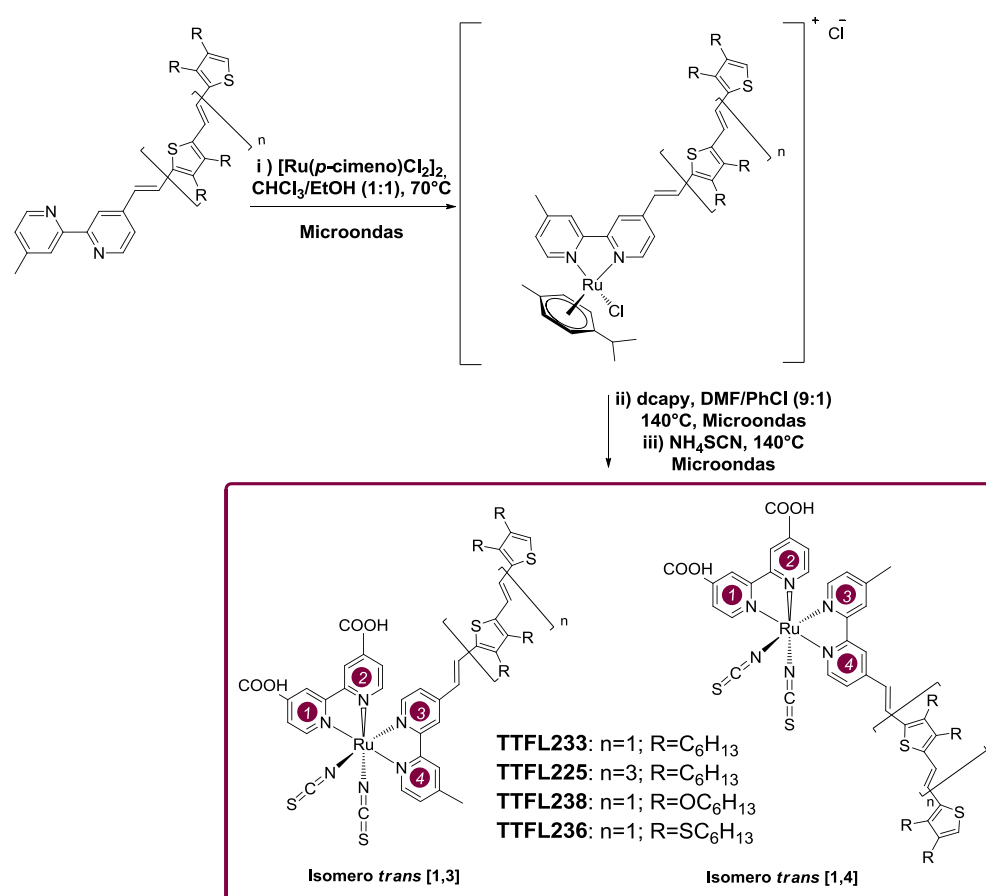


Figura 65. Espectros UV-Vis de los ligandos bipyridínicos con derivados 4TV **29** y **33** en DCM

2.3.3 Síntesis y caracterización de los complejos de rutenio(II)

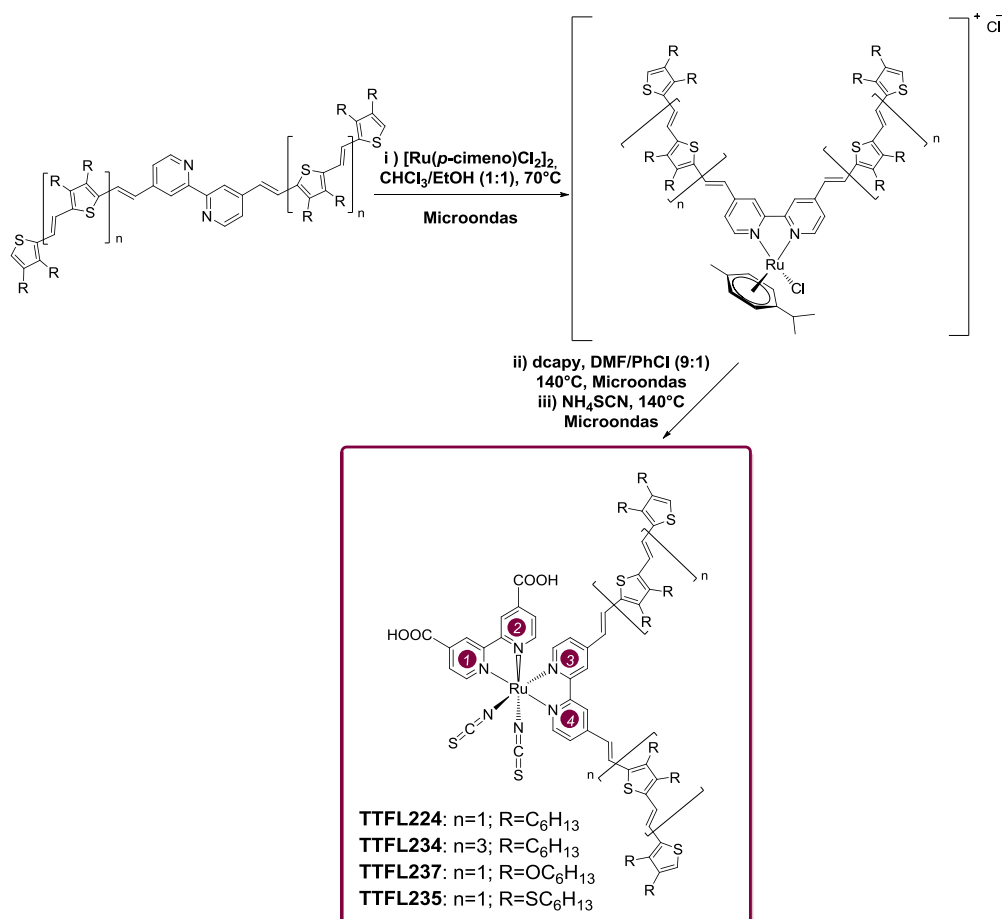
Síntesis de los complejos de rutenio(II)

Los complejos de rutenio derivados de los ligandos bipiridínicos anteriores se prepararon siguiendo la misma metodología que en la síntesis de los complejos (**TT-206 – TT-209**) discutidos en el capítulo 1, variando los disolventes de reacción debido a la baja de solubilidad de los oligómeros conjugados en disolventes polares. Se utilizaron mezclas de cloroformo/etanol (1:1) como medio de reacción en la primera etapa y DMF/clorobenceno (9:1) en la segunda etapa de reacción. (*Esquema 11 y 12*).



Esquema 11. Síntesis de los complejos de Ru(II) con un derivado de nTV **TTFL225**, **TTFL233**, **TTFL236** y **TTFL238**.

Los complejos derivados de los ligandos monosustituídos se obtuvieron como mezclas de regioisómeros que no se pudieron separar ni por cromatografía en columna (SiO_2) ni por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC). Los complejos **TTFL233**, **TTFL225**, **TTFL238** y **TTFL236** se obtuvieron con rendimientos del 62%, 84%, 37% y 49%, respectivamente.



Esquema 12. Síntesis de los complejos de $\text{Ru}(\text{II})$ con dos derivados de $n\text{TV}$ **TTFL224**, **TTFL234**, **TTFL235** y **TTFL237**.

En este caso no se obtuvieron mezclas de regioisómeros. Los complejos se purificaron por cromatografía de exclusión por tamaño (Bio-Beads como gel y THF como disolvente) debido a la diferencia de tamaño entre ligando y complejos. Por otra parte, como los medios ácidos afectan a la estabilidad de los oligómeros $n\text{TV}$, no se pudo utilizar como método de purificación la cromatografía de resina

Sephadex®. Los rendimientos de los complejos **TTFL224**, **TTFL234**, **TTFL237** y **TTFL235** fueron del 66%, 95%, 71% y 60%, respectivamente.

Caracterización de los complejos de Ru(II) con unidades 2TV

Estos compuestos fueron caracterizados por espectroscopía de ^1H -RMN, UV-Vis y espectrometría de masas (MALDI-TOF). La caracterización por ^1H -RMN es complicada debido a la naturaleza estructural que presentan estos sistemas.

En la *Figura 66* se ha recogido la parte aromática de los espectros de ^1H -RMN de los complejos monosustituidos 2TV **TTFL233**, **TTFL236** y **TTFL238** y sus intermedios de reacción. Al comparar los espectros de los complejos con su precursor se observa la desaparición de las señales debidas a los protones del *p*-cimeno y la aparición de las señales correspondientes a los protones del ligando bipyridina con los grupos ácido.

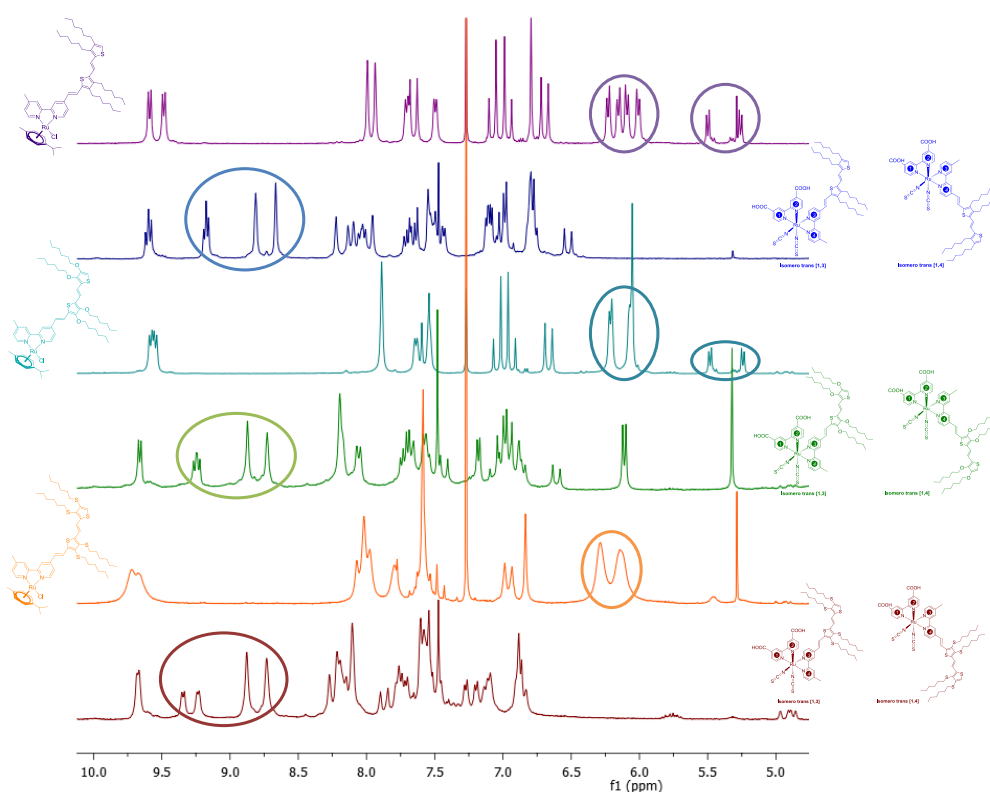


Figura 66. Espectros de ^1H -RMN de los complejos de Ru(II) 2TV monosustituidos **TTFL233**, **TTFL236** y **TTFL238** en CD_3OD .

A continuación se muestran las zonas aromáticas de los espectros de ^1H -RMN de los complejos bisustituídos **TTFL224**, **TTFL237** y **TTFL235** (Figura 67).

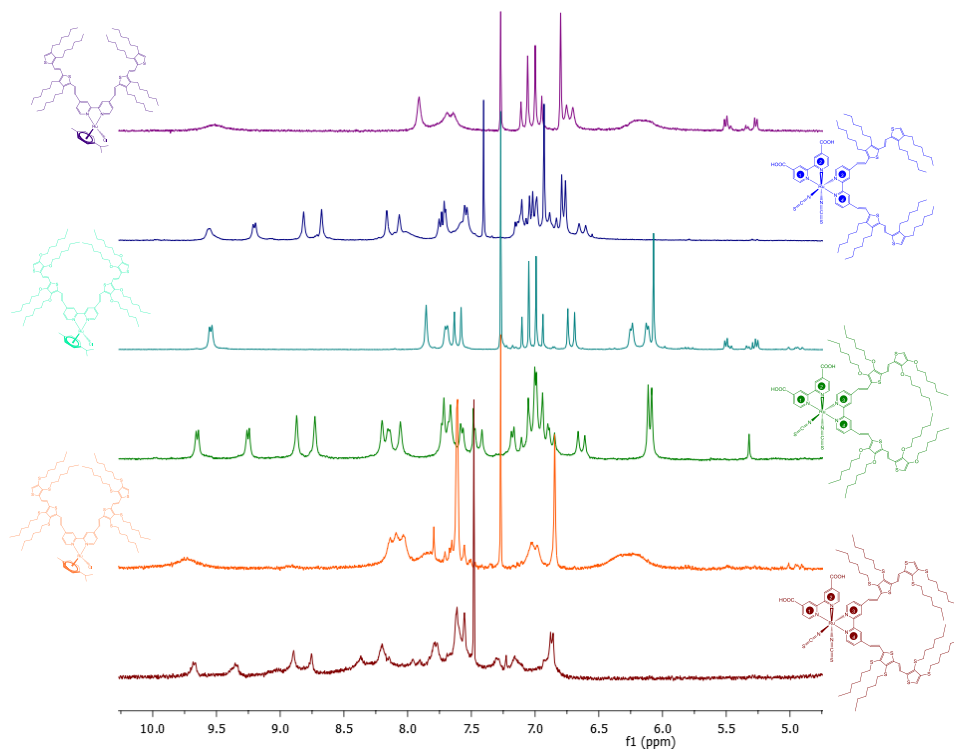


Figura 67. Espectros de ^1H -RMN de los complejos de Ru(II) 2TV disustituídos **TTFL224**, **TTFL237** y **TTFL235** en mezclas $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$.

De la comparación de los espectros del complejo **TTFL233** derivado de un ligando monosustituído, con el de **TTFL224** formado a partir del ligando referible disustituído, se observa el desdoblamiento de las señales para el complejo monosustituído, consecuencia de la mezcla de regioisómeros formados a partir de los ligandos monosustituídos que no se pudieron separar (Figura 68).

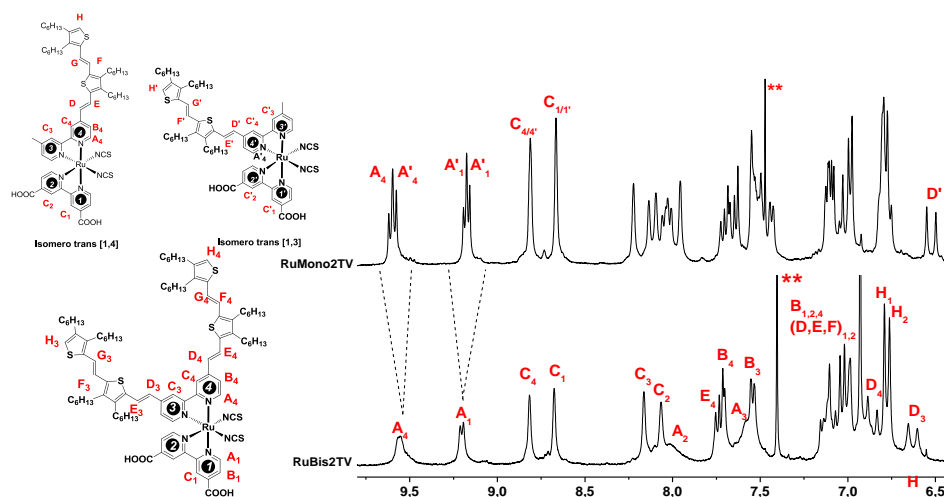


Figura 68. Comparación entre los espectros de ^1H -RMN de los complejos **TTFL233** y **TTFL224**.

Los espectros de UV-Vis de los complejos de rutenio **TTFL233**, **TTFL236** y **TTFL238** (Figura 69) muestran las bandas de absorción π - π^* típicas de los anillos de bipyridina, en torno a 315 nm. Las bandas de absorción del oligómero y la primera banda de transferencia de carga metal-ligando aparecen solapadas alrededor de 458 nm, proporcionando mayores coeficientes de extinción molar, con la aparición de un hombro en el caso de los complejos **TTFL233** y **TTFL238**. La segunda banda MLCT se observa a 563, 561 y 556 nm para **TTFL233**, **TTFL238** y **TTFL236**, respectivamente. Con la incorporación de heteroátomos en estos complejos no se observa un desplazamiento de la absorción hacia el rojo en las bandas MLCT, como cabría esperar sino que, por el contrario, se produce un desplazamiento hipsocrómico.

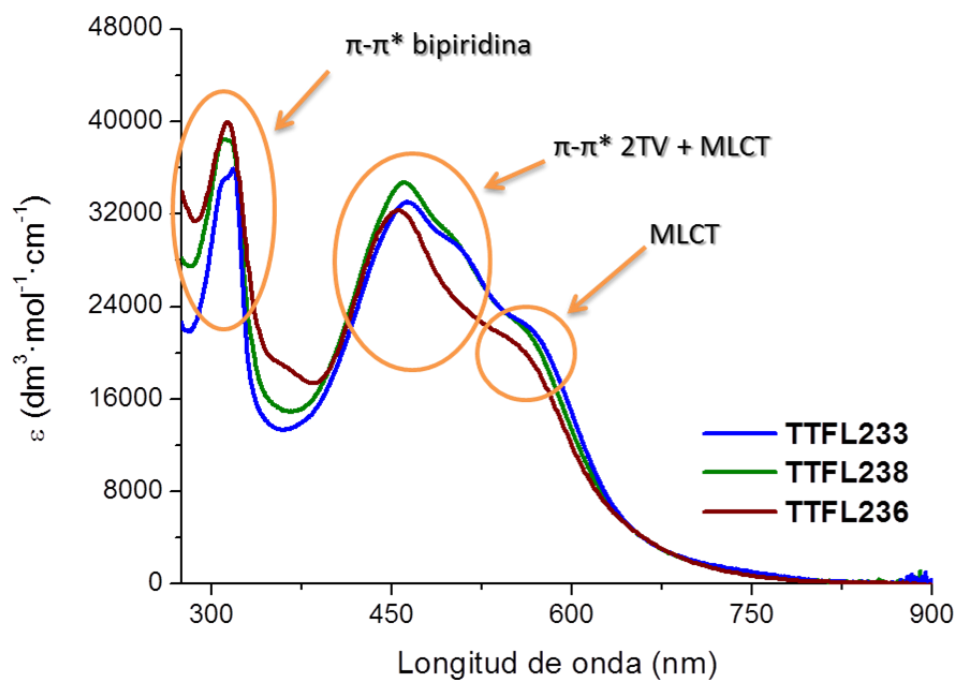


Figura 69. Espectros UV-Vis de los complejos de Ru(II) 2TV monosustituídos **TTFL233**, **TTFL236** y **TTFL238** en DCM.

En la *Figura 70* se observan los espectros UV-Vis de los complejos de bisustituídos con derivados de 2TV. Al igual que en los complejos anteriores, presentan tres bandas de absorción con un desplazamiento hacia el rojo, de 20 nm aproximadamente, y un incremento en los valores de extinción molar.

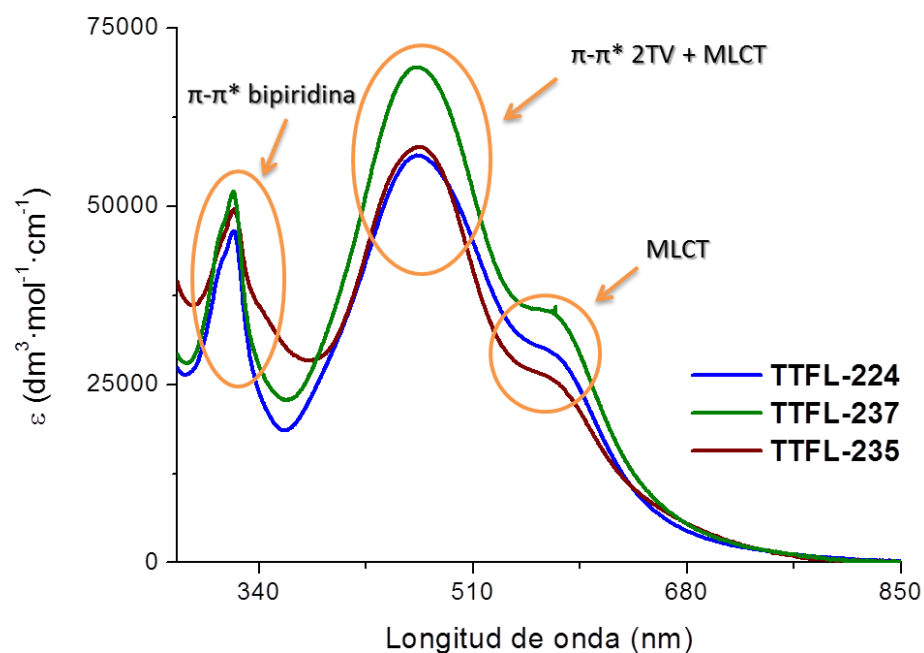


Figura 70. Espectros UV-Vis de los complejos de Ru(II) 2TV bisustituidos **TTFL224**, **TTFL235** y **TTFL237** en DCM.

Caracterización de los complejos de Rutenio con unidades 4TV

En la *Figura 71* se muestra la zona aromática de los espectros de ^1H -RMN de los complejos **TTFL225** y **TTFL234**. Como se puede observar en estos complejos a mayor complejidad de la estructura la resolución de las señales disminuye, siendo más complicada la asignación de las señales.

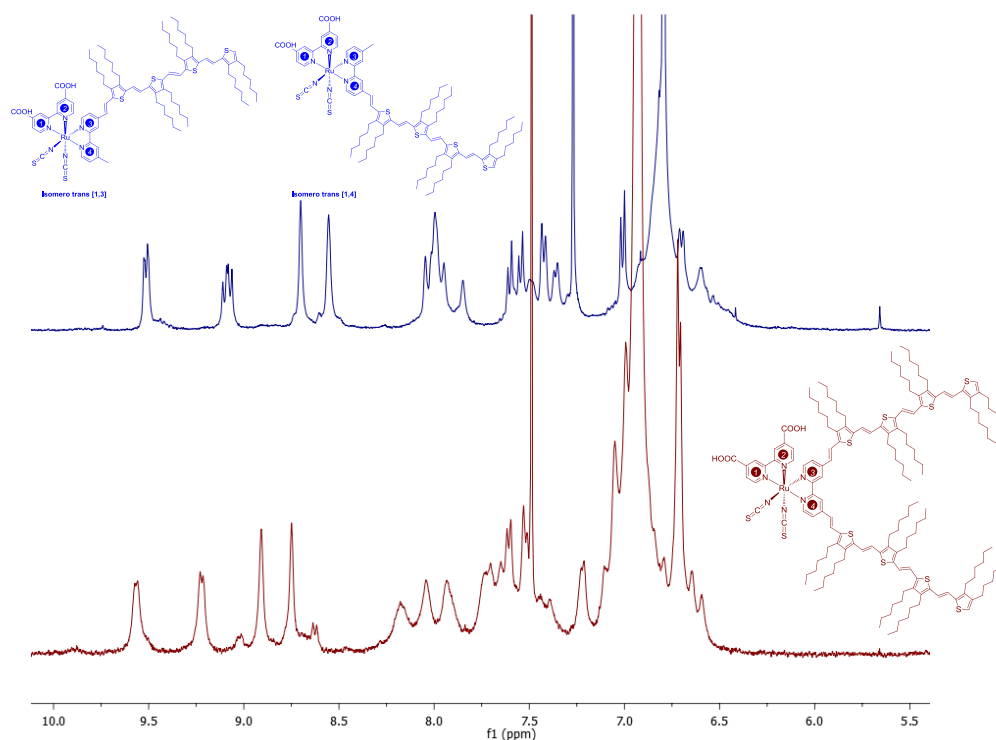


Figura 71. Espectros de ^1H -RMN de los complejos de Ru(II) con unidades 4TV **TTFL225** **TTFL234** en CDCl_3 .

Los espectros de UV-Vis de los complejos con derivados 4TV mono- y bisustituidos (Figura 72) presentan una banda de absorción correspondiente a los anillos de bipyridina, en torno a 304 nm, y una banda de absorción muy ancha suma de las transiciones π - π^* de los grupos TV y de las dos bandas MLCT, centrada en 534 nm para **TTFL225**, y 553 nm en el caso de **TTFL234**. Esta última banda de absorción tiene un coeficiente de extinción molar muy elevado en comparación con los presentados por los derivados de 2TV, consecuencia de una mayor conjugación π de los sustituyentes.

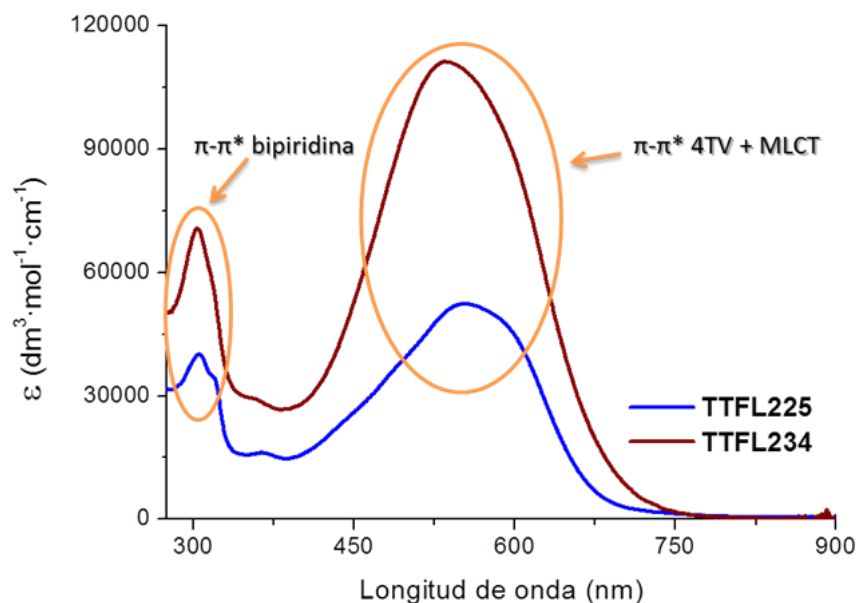


Figura 72. Espectros UV-Vis de los complejos de Ru(II) 4TV **TTFL225** y **TTFL234** en DCM.

2.3.4 Estudio fotofísico y determinación de los parámetros fotovoltaicos

Los resultados preliminares de los estudios fotofísicos obtenidos con los complejos de Ru(II) **TTFL233**, **TTFL224**, **TTFL225** y **TTFL234** están recogidos en la Tabla 7.

Colorante	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	Eficiencia (%)	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	ϵ_0 (M ⁻¹ ·cm ⁻¹)	Nº ads
TTFL233	592.4	5.6	0.78	2.5	458	33000	1.06 X10 ⁻⁷
TTFL224	616.4	3.4	0.78	1.63	465	57100	8.076 X10 ⁻⁸
TTFL225	601.7	2.5	0.77	1.13	548	52400	7.25 X10 ⁻⁸
TTFL234	584.4	0.4	0.77	0.18	538	11300	3.00 X10 ⁻⁸

Tabla 7. Parámetros fotovoltaicos de los dispositivos basados en los complejos **TTFL224**, **TTFL225**, **TTFL233**, **TTFL234**

Estos colorantes han presentado eficiencias de conversión inferiores a las esperadas en función de los buenos valores mostrados en los coeficientes de extinción molar. Los valores obtenidos son consecuencia, en gran parte, del bajo número de moles de colorante adsorbido por el dióxido de titanio en la célula fotovoltaica, muy inferior a lo normal, debido a que el gran volumen de estos complejos puede producir un impedimento estérico de las moléculas adsorbidas en la superficie del semiconductor inorgánico. Sin embargo, la causa más probable es el posible desplazamiento del orbital LUMO de las moléculas sobre los sustituyentes oligoméricos. Véase (*Tabla 7*) que la eficiencia disminuye a medida que aumenta el número de grupos tienilenvinileno conjugados al ligando bipyridínico (**TTFL233**>**TTFL224**>**TTFL225**>**TTFL234**). Este punto se está estudiando actualmente en nuestro grupo de investigación.

Los complejos **TTFL235**, **TTFL236**, **TTFL237** y **TTFL238** se encuentran en fase de estudio, de momento no se tienen ningún resultado preliminar de los mismos. Dado el carácter dador de los sustituyentes sobre los grupos tiofeno, se espera una mejora de las eficiencias para estos complejos.

2.4 Resumen y conclusiones

Se han preparado una serie de complejos de rutenio donde se ha buscado unir las ventajas de los complejos polipiridínicos como sensibilizadores en DSSC y las capacidades recolectoras de los oligómeros de tienilenvinileno, debido a su elevada conjugación y sus altos coeficientes de extinción molar a longitudes de onda en la región del visible.

Se han sintetizado cuatro nuevos complejos de rutenio **TTFL233**, **TTFL224**, **TTFL225** y **TTFL234**, utilizando unidades de tienilenvinileno previamente descritas, portadores de sustituyentes alquílicos, con el objetivo de estudiar el efecto que produce en el complejo de Ru(II) el número de unidades TV. Se ha comprobado que los oligómeros de 4 unidades bloquean la adsorción al semiconductor.

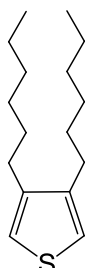
Se han preparado cuatro nuevos complejos, derivados de los anteriores, en los que las cadenas alquílicas se encuentran unidas a los anillos de tiofeno a través de átomos de oxígeno, complejos **TTFL237** y **TTFL238**, o de azufre **TTFL235**, **TTFL236**. Para la obtención de estos complejos se han sintetizado nuevos ligandos bipiridínicos mono- y bisustituídos por unidades de nTV.

Finalmente, se han realizado estudios fotovoltaicos preliminares con los complejos **TTFL224**, **TTFL225**, **TTFL233** y **TTFL234**, dando unos valores de eficiencia de conversión global inferiores a lo previsto, a pesar de los altos coeficientes de extinción presentados, debido a un posible desplazamiento del orbital LUMO sobre el ligando secundario, consecuencia de la elevada conjugación que estos sustituyentes presentan. El resto de los complejos, **TTFL235**, **TTFL236**, **TTFL237** y **TTFL238**, se encuentran todavía en fase de estudio.

2.5 Parte Experimental

2.5.1 Síntesis de los Tienilenvinilenos

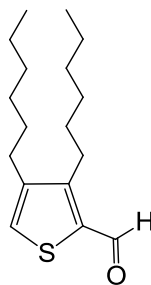
3,4-Dihexiltiofeno (**13**)¹⁰²



A una suspensión de $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ (224 mg, 0,42 mmol) y 3,4-dibromotiofeno (2,26 ml, 5,00 g, 20,67 mmol) en 60 ml de Et_2O se le adiciona a 0 °C lentamente, vía cánula, una disolución de bromuro de 1-hexilmagnesio preparada *in situ* a partir de 1-bromohexano (11,84 ml, 13,92 g, 84,32 mmol) y de Magnesio (2,01 g, 82,67 mmol) en 30 mL de Et_2O . Terminada la adición, la mezcla se calienta a reflujo durante 24 horas. Cuando se completa la reacción, se añaden 10 ml de disolución de HCl 1 M, se filtra sobre celita y se lava con disolución saturada de NaCl. Las fases orgánicas se juntan y se secan con MgSO_4 . El desecante se filtra, se evapora el disolvente a vacío y el crudo obtenido se filtra sobre gel de sílice con CH_2Cl_2 . El 3,4-dihexiltiofeno se purifica por destilación a presión reducida a 140 °C controlando la presión hasta $8,9 \cdot 10^{-2}$ mbar, obteniéndose 13,54 g de compuesto **13** como un aceite incoloro. Rendimiento: 87%

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 6.89 (s, 2H, H-2, H-5), 2.56 – 2.47 (m, 4H), 1.71 – 1.56 (m, 4H), 1.43 – 1.26 (m, 12H), 0.91 (t, J = 6.5 Hz, 6H).

¹⁰² a) C. Ringenbach, A. De Nicola, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 12, 4708; b) K. Tamao, S. Odama, I. Nakasima, M. Kumada, A. Minato, K. Suzuki, *Tetrahedron* **1982**, 8, 3347.

3,4-Dihexil-2-formiltiofeno (14**)**¹⁰³

Sobre una disolución de 3,4-dihexiltiofeno (**13**) (2,15 g, 8,52 mmol) en 20 ml de 1,2-dicloroetano se adiciona DMF anhidra (1,2 ml, 15,3 mmol) en atmósfera de argón. Posteriormente, se adiciona lentamente POCl₃ (1,27 ml, 13,6 mmol) y se calienta a 90 °C durante 12 horas. La reacción se enfría a temperatura ambiente, se neutraliza con disolución saturada de acetato potásico (50 ml) durante 30 min y a continuación se extrae con CH₂Cl₂. La fase orgánica se separa y se seca con MgSO₄, el agente desecante se filtra y el disolvente se evapora a presión reducida. El producto se purifica por cromatografía en columna (SiO₂, gradiente de polaridad: hexano a hexano/ CH₂Cl₂ y CH₂Cl₂) obteniéndose 2,27 g de **14** en forma de aceite. Rendimiento: 95%

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 10.01 (s, 1H), 7.33 (s, 1H), 2.87 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 2.53 (t, *J* = 8.1 Hz, 2H), 1.79 – 1.45 (m, 4H), 1.42 – 1.26 (m, 12H), 0.89 (td, *J* = 6.6, 3.8 Hz, 6H).

3,4-Dimetoxitiofeno (15**)**⁹⁷

A una disolución de MeONa, previamente preparada con pequeñas porciones de sodio (2,0 g, 86,9 mmol) en 25 ml de MeOH, se adiciona 3,4-dibromotiofeno (2,21 g, 9,13 mmol), CuO (480 mg, 6,06 mmol) y KI (150 mg, 0,91 mmol). La mezcla de reacción se calienta a 95 °C durante 72 h. Cuando la reacción ha finalizado, se vierte sobre hielo y se agita durante 30 min, se extrae con acetato

¹⁰³ E. Elandaloussi, P. Frère, P. Richomme, J. Orduna, J. Garin, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10774.

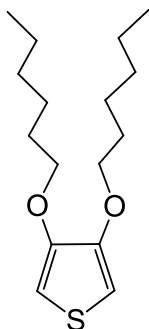
de etilo y se lava con H₂O. La fase orgánica se seca con MgSO₄, se filtra y se elimina el disolvente a vacío. El producto puro se aísla del crudo de reacción mediante cromatografía en columna [SiO₂, hexano/CH₂Cl₂ (3:1)] consiguiendo 0,84 g (5,83 mmol) de compuesto **15** como aceite amarillo claro. Rendimiento: 64%.

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 6,19 (s, 2H), 3,86 (s, 6H).

Procedimiento general de la sustitución aromática¹⁰⁴

Se adiciona el correspondiente alcohol (4 eq) o tiol (5 eq) sobre una disolución de **15** (1 eq) en tolueno seco y seguidamente ácido *p*-toluensulfónico seco (0,1 eq ó 0,08 eq). La reacción se calienta a reflujo (130 °C) durante 48 h. Finalizada la reacción, la mezcla se extrae con CH₂Cl₂ y se neutraliza con una disolución saturada de NaHCO₃. La fase orgánica se seca con MgSO₄, se filtra y el disolvente se elimina a vacío. El crudo se purifica por cromatografía en columna (SiO₂) y como eluyente hexano/ CH₂Cl₂ (4:1).

3,4-Di(hexiloxi)tiofeno (**16**)

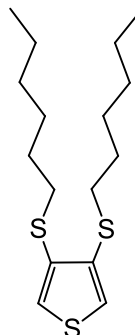


Cantidades: Compuesto **15**: 0,84 g (5,83 mmol); 1-hexanol: 2,94 ml, 2,39 g (23,32 mmol); ácido *p*-toluensulfónico: 0,11 g (0,58 mmol), tolueno: 7 ml.

Rendimiento: 90% (1,50 g, 5,26 mmol) en forma de aceite amarillento.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 6,16 (s, 2H), 3,97 (t, *J* = 6,8 Hz, 4H), 1,87 – 1,75 (m, 4H), 1,49 – 1,39 (m, 4H), 1,36 – 1,29 (m, 8H), 0,93 – 0,86 (m, 6H).

¹⁰⁴ F. Goldoni, B. M. W. Langeveld-Voss, E. W. Meijer, *Synth. Comm.* **1998**, 28, 2237.

3,4-Di(hexiltio)tiofeno (17)

Cantidades: Compuesto **15**: 1,00 g (6,94 mmol); 1-hexanotiol: 4,92 ml, 4,10 g (34,68 mmol); ácido *p*-toluensulfónico: 0,11 g (0,58 mmol); tolueno: 10 ml.

Rendimiento: 67% (1,47 g, 4,64 mmol, aceite incoloro).

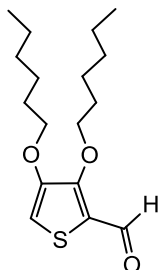
¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7,09 (s, 2H), 2,86 (t, *J* = 7,4, 4H), 2,53 (dd, *J* = 14,6, 7,4 Hz, 4H), 1,69 – 1,54 (m, 4H), 1,47 – 1,22 (m, 8H), 0,91 – 0,87 (m, 6H).

Procedimiento general de formilación de Vilsmeier con heteroalquilos:¹⁰⁵

A una disolución del correspondiente tiofeno (1 eq) en 1,2-dicloroetano, bajo atmósfera de argón, se adiciona DMF (2 eq). La reacción se enfría a 0 °C, se adiciona lentamente POCl₃ (1,6 eq) y se calienta a 90 °C durante 4 horas. Se enfría a temperatura ambiente y se neutraliza con disolución saturada de acetato potásico durante 30 min. La mezcla se extrae con CH₂Cl₂ y se lava con H₂O. La fase orgánica se seca con MgSO₄, se filtra y el disolvente se evapora a presión reducida y el crudo se purifica por cromatografía en columna de SiO₂, variando el eluyente, según el caso.

¹⁰⁵ S. Akoudad, P. Frère, N. Mercier, J. Roncali, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 4267.

3,4-Di(hexiloxi)-2-formiltiofeno (18)

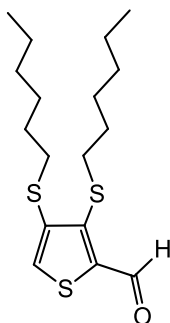


Cantidades: Compuesto **16**: 1,40 g (4,92 mmol); DMF: 0,76 ml, 0,72 g (9,84 mmol); $POCl_3$: 0,73 ml; 1,20 g (7,87 mmol); 1,2-dicloroetano: 18 ml. Eluyente: hexano/ CH_2Cl_2 (1:1)

Rendimiento: 80% (1,24 g, 3,96 mmol, aceite amarillo).

1H -RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 9,99 (d, J = 1,2 Hz, 1H), 6,61 (d, J = 1,2 Hz, 1H), 4,32 (t, J = 6,6 Hz, 2H), 3,97 (t, J = 6,4 Hz, 2H), 1,85 – 1,70 (m, 4H), 1,50 – 1,40 (m, 4H), 1,36 – 1,30 (m, 8H), 0,93 – 0,87 (m, 6H).

3,4-Di(hexiltio)-2-formiltiofeno (19)



Cantidades: Compuesto **17**: 1,45 g (4,58 mmol); DMF: 0,71 ml, 0,67 g (9,16 mmol); $POCl_3$: 0,68 ml; 1,12 g (7,33 mmol); 1,2-dicloroetano: 15 ml. Eluyente: hexano/ CH_2Cl_2 (2:1).

Rendimiento: 98% (1,55 g, 4,50 mmol, aceite amarillo).

^{13}C -RMN (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 184,28, 145,16, 140,87, 140,52, 127,60, 36,30, 33,73, 31,38, 31,31, 29,65, 28,74, 28,59, 28,22, 22,56, 22,54, 14,05, 14,03.

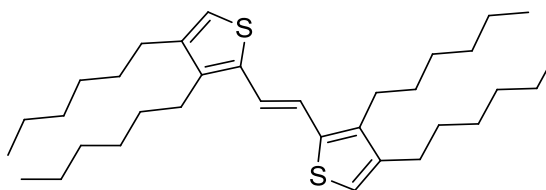
EM (FAB⁺, m-NBA), m/z : 345 $[M+H]^+$.

EM (FAB⁺, HR), m/z Calculado: C₁₇H₂₈OS₃: 344,1302. Experimental: 344,1286 [M]⁺.

Procedimiento general del acoplamiento de McMurry.¹⁰⁵

Sobre THF a 0 °C y bajo atmósfera de argón se adiciona TiCl₄ lentamente. La mezcla se agita durante 15 min a temperatura ambiente y se añade Zn en pequeñas porciones y THF a 0 °C. La reacción se calienta a reflujo durante una hora y se enfría a 0 °C, sobre la que se adiciona una disolución del correspondiente formilderivado en una mezcla de THF/piridina. Se calienta de nuevo a reflujo el tiempo correspondiente en cada caso y se deja enfriar hasta temperatura ambiente. El crudo de reacción se vierte sobre hielo, se agita 15 min y se adiciona HCl 1 M con cuidado hasta que finalice la efervescencia. Se extrae con CH₂Cl₂ (2x50 ml) y las fases orgánicas se neutralizan con NaHCO₃ y se lavan con disolución saturada de NaCl. Se secan con MgSO₄, se filtra el agente desecante y el disolvente se evapora a presión reducida. El producto se purifica por cromatografía en columna (SiO₂) utilizando en cada caso el correspondiente eluyente.

(E)-1,2-Bis(3,4-dihexiltien-2-il)etileno (20)



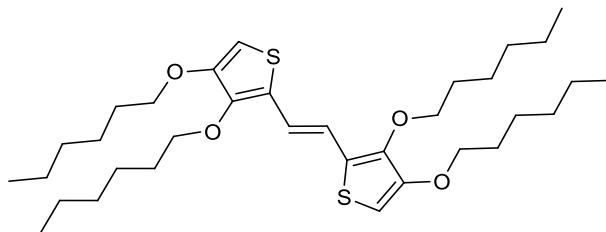
La síntesis del compuesto **20** se lleva a cabo siguiendo el procedimiento general del acoplamiento de McMurry

Cantidades: Compuesto **14**: 1,55 g (5,53 mmol); TiCl₄: 0,91 ml, 1,57 g (8,29 mmol); Zn(0): 1,09 g (16,59 mmol); Piridina: 1 ml; THF: 10 + 5 + 15 ml. Tiempo de reacción: 18 horas. Eluyente: hexano.

Rendimiento: 70% (1,02 g, 1,93 mmol, sólido amarillo).

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 6,99 (s, 2H), 6,74 (s, 2H), 2,59 (t, J = 7,4 Hz, 4H), 2,48 (t, J = 7,4 Hz, 4H), 1,74 – 1,54 (m, 8H), 1,50 – 1,17 (m, 24H), 0,92 – 0,90 (m, 12H).

(E)-1,2-Bis[(3,4-di(hexiloxi)tien-2-il)etileno (21)



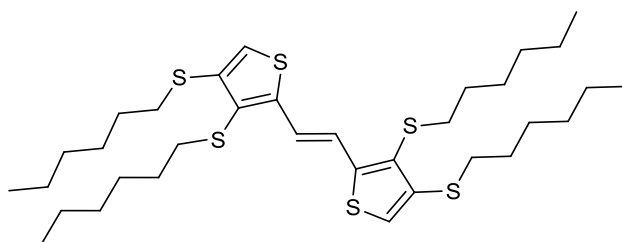
La síntesis del compuesto **21** se lleva a cabo siguiendo el procedimiento general del acoplamiento de McMurry

Cantidades: Compuesto **18**: 1,20 g (3,84 mmol); $TiCl_4$: 0,84 ml, 1,46 g (7,68 mmol); $Zn(0)$: 1,00 g (15,36 mmol); *Piridina*: 1 ml; *THF*: 15 + 5 + 15 ml. *Tiempo de reacción*: 18 horas. *Eluyente*: hexano/ CH_2Cl_2 (1:1).

Rendimiento: 78% (0,89 g, 1,50 mmol, sólido naranja).

1H -RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 6,96 (s, 2H), 5,99 (s, 2H), 4,05 (t, J = 6,6 Hz, 4H), 3,94 (t, J = 6,4 Hz, 4H), 1,85 – 1,67 (m, Hz, 8H), 1,52 – 1,40 (m, 8H), 1,38 – 1,28 (m, 16H), 0,95 – 0,86 (m, 12H).

(E)-1,2-Bis[3,4-di(hexiltio)tien-2-il]etileno (22)



La síntesis del compuesto **22** se lleva a cabo siguiendo el procedimiento general del acoplamiento de McMurry

Cantidades: Compuesto **19**: 1,57 g (4,56 mmol); $TiCl_4$: 1,00 ml, 1,73 g (9,12 mmol); $Zn(0)$: 1,19 g (18,24 mmol); *Piridina*: 1 ml; *THF*: 15 + 5 + 15 ml. *Tiempo de reacción*: 4 horas. *Eluyente*: hexano/ CH_2Cl_2 (2:1).

Rendimiento: 79% (1,18 g, 1,79 mmol, sólido amarillo-naranja).

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7,52 (s, 2H), 6,80 (s, 2H), 2,92 (t, *J* = 7,0 Hz, 4H), 2,76 (t, *J* = 7,0 Hz, 4H), 1,76 – 1,64 (m, 8H), 1,55 – 1,36 (m, 8H), 1,34 – 1,21 (m, 16H), 0,93 – 0,80 (m, 12H).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 146,10, 139,22, 130,04, 122,20, 116,72, 53,55, 36,61, 33,62, 31,56, 29,66, 28,87, 28,81, 28,43, 22,74, 22,69, 14,18, 14,16.

UV-Vis (DCM), λ_{max} (nm) (log ε): 229 (4,3), 324 (4,0), 381 (4,0).

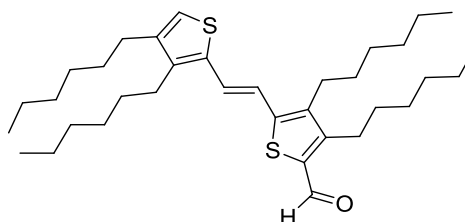
EM (FAB⁺, m-NBA), *m/z*: 657 [M+H]⁺.

EM (FAB⁺, HR), *m/z* Calculado: C₃₄H₅₆S₆: 656,2706. Experimental: 656,2699 [M]⁺.

Procedimiento general para la formilación de Vilsmeier:¹⁰⁶

A una disolución del nTV derivado correspondiente en 1,2-dicloroetano se adiciona, bajo atmósfera de argón, DMF anhidra a 0 °C. Se agita durante 15 min y se añade POCl₃ lentamente. La mezcla se calienta a 90 °C durante el tiempo de reacción que corresponda en cada caso. La reacción se enfría a temperatura ambiente y se neutraliza con disolución saturada de acetato potásico durante 30 min. Se extrae con CH₂Cl₂ y la fase orgánica se lava con H₂O. Se seca con MgSO₄, se filtra y el disolvente se elimina a vacío. El compuesto puro se aísla mediante cromatografía en columna (SiO₂) utilizando, en cada caso, como eluyente la mezcla de disolventes adecuada.

(E)-1-(3,4-Dihexil-5-formiltien-2-il)-2-(3',4'-dihexiltien-2'-il)etileno (23)



La síntesis del compuesto **23** se lleva a cabo siguiendo el procedimiento general de formilación de Vilsmeier

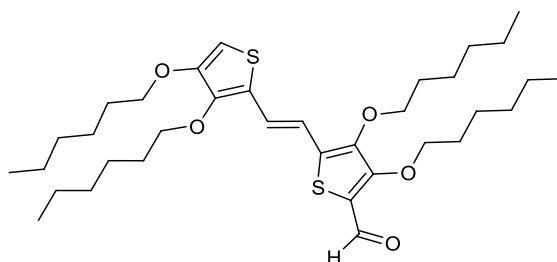
¹⁰⁶I. Jestin, P. Frère, N. Mercier, E. Levillain, D. Stievenard, J. Roncali, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8150.

Cantidades: Compuesto **20**: 1,00 g (1,89 mmol); DMF: 0,20 ml, 0,19 g (2,65 mmol); POCl₃: 0,22 ml; 0,35 g (2,27 mmol); 1,2-Dicloroetano: 40 ml. **Tiempo de reacción:** 12 horas. **Eluyente:** Gradiente de polaridad: hexano/CH₂Cl₂ [(7:3), (3:2), (1:1)] y CH₂Cl₂.

Rendimiento: 97% (1,02 g, 1,83 mmol, sólido naranja).

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 9,97 (s, 1H), 7,27 (d, *J* = 15,6 Hz, 1H), 6,96 (d, *J* = 15,6 Hz, 1H), 6,84 (s, 1H), 2,84 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H), 2,64 – 2,56 (m, 3H), 2,49 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H), 1,71 – 1,17 (m, 32H), 0,92 – 0,89 (m, 12H).

(E)-1-[3,4-di(hexiloxi)-5-formiltien-2-il]-2-[3',4'-di(hexiloxi)tien-2'-il]etileno (24)



La síntesis del compuesto **24** se lleva a cabo siguiendo el procedimiento general de formilación de Vilsmeier

Cantidades: Compuesto **21**: 0,89 g (1,50 mmol); DMF: 0,16 ml, 0,18 g (2,40 mmol); POCl₃: 0,17 ml; 0,28 g (1,80 mmol); 1,2-Dicloroetano: 35 ml. **Tiempo de reacción:** 3 horas. **Eluyente:** hexano/CH₂Cl₂ (1:1).

Rendimiento: 80% (0,74 g, 1,19 mmol, sólido amarillo).

¹H-RMN (300 MHz) δ (ppm) = 9,94 (s, 1H), 7,25 (d, *J* = 16,2 Hz, 1H), 6,93 (d, *J* = 16,1 Hz, 1H), 6,11 (s, 1H), 4,28 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H), 4,10 (t, *J* = 6,7 Hz, 2H), 4,00 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H), 3,95 (t, *J* = 6,5 Hz, 2H), 1,82 – 1,71 (m, 8H), 1,51 – 1,40 (m, 8H), 1,39 – 1,29 (m, 16H), 0,95 – 0,87 (m, 12H).

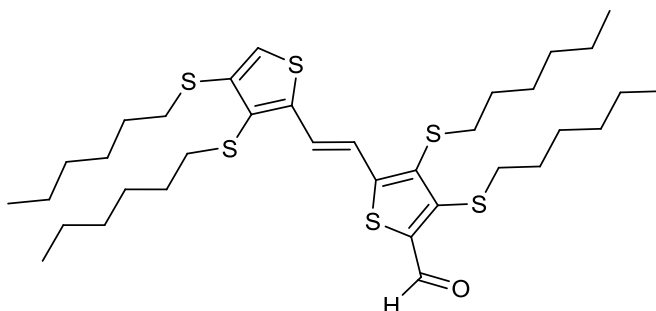
¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 180,61, 157,04, 150,57, 145,87, 145,81, 137,24, 123,81, 121,90, 121,27, 115,45, 96,38, 74,72, 73,63, 70,22, 31,72, 31,60, 30,17, 30,09, 29,99, 29,80, 29,21, 25,87, 25,80, 25,72, 25,59, 22,74, 22,68, 22,66, 14,13, 14,08.

UV-Vis (DCM), λ_{max} (nm) (log ε): 391 (3,4), 286 (3,6), 236 (3,7).

EM (MALDI-TOF, Ditranol), m/z : 621 $[M+H]^+$.

EM (MALDI-TOF, HR), m/z Calculado: $C_{35}H_{56}O_5S_2$: 620,3564. Experimental: 620,3577 $[M]^+$.

(E)-1-[3,4-di(hexiltio)-5-formiltien-2-il]-2-[3',4'-di(hexiltio)tien-2'-il]etileno (25)



La síntesis del compuesto **25** se lleva a cabo siguiendo el procedimiento general de formilación de Vilsmeier

Cantidades: Compuesto **22**: 0,80 g (1,22 mmol); DMF: 0,15 ml, 0,14 g (1,95 mmol); $POCl_3$: 0,14 ml; 0,23 g (1,76 mmol); 1,2-Dicloroetano: 30 ml. Tiempo de reacción: 2 horas. Eluyente: hexano/ CH_2Cl_2 (2:1), (1:1).

Rendimiento: 57% (0,48 g, 0,69 mmol, sólido rojo).

1H -RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 10,27 (s, 1H), 7,82 (d, J = 16,2 Hz, 1H), 7,59 (d, J = 16,2 Hz, 1H), 6,90 (s, 1H), 3,05 (t, J = 7,3 Hz, 2H), 2,94 (t, J = 7,3 Hz, 2H), 2,87 (t, J = 7,0 Hz, 2H), 2,81 (t, J = 7,0 Hz, 2H), 1,63 – 1,22 (m, 32H), 0,94 – 0,83 (m, 12H).

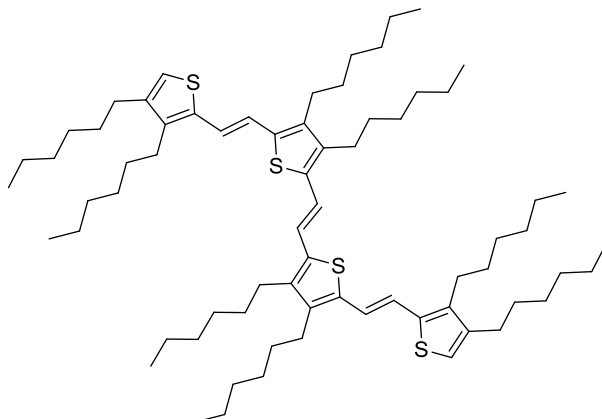
^{13}C -RMN (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 183,55, 153,40, 146,65, 144,84, 141,51, 139,83, 135,84, 132,37, 125,87, 121,05, 118,02, 37,02, 36,42, 34,70, 33,46, 31,64, 31,47, 31,44, 31,37, 29,76, 29,70, 29,63, 29,55, 29,10, 28,77, 28,71, 28,35, 28,32, 25,31, 22,69, 22,62, 22,59, 22,56, 14,08, 14,00, 13,96.

UV-Vis (DCM), λ_{max} (nm) (log ϵ): 407 (3,9), 266 (3,9), 226 (4,1).

EM (FAB $^+$, m-NBA), m/z : 685 $[M+H]^+$.

EM (FAB $^+$, HR), m/z Calculado: $C_{35}H_{56}OS_6$: 684,2655. Experimental: 684,2643 $[M]^+$.

**(E)-1,2-Bis{5-(E)-[2-(3,4-dihexiltien-2-il)]vinil-(3,4-dihexiltien-2-il)}etileno
(26)**



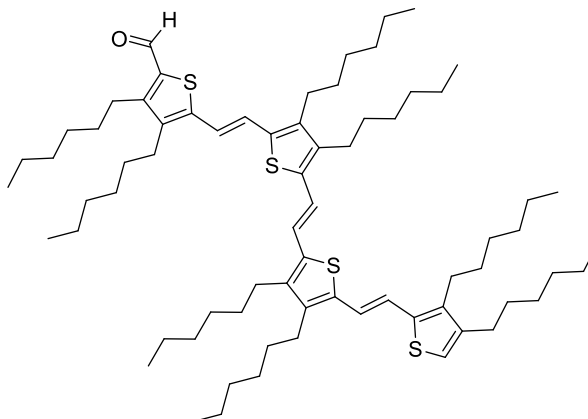
La síntesis del compuesto **26** se lleva a cabo siguiendo el procedimiento general del acoplamiento de McMurry.

Cantidades: Compuesto **23**: 0,80 g (1,44 mmol); $TiCl_4$: 0,17 ml, 0,30 g (1,58 mmol); $Zn(0)$: 0,20 g (3,15 mmol); Piridina: 1 ml; THF: 10 + 5 + 15 ml. Tiempo de reacción: 18 horas. Eluyente: hexano/ CH_2Cl_2 (9:1).

Rendimiento: 61% (0,48 g, 0,44 mmol, sólido rojo).

1H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 6,98 (s, 4H), 6,97 (s, 2H), 6,75 (s, 2H), 2,59 – 2,46 (m, 16H), 1,66 – 1,57 (m, 4H), 1,52 – 1,47 (m, 12H), 1,40 – 1,31 (m, 48H), 0,97 – 0,83 (m, 24H).

5-[(*E*)-2-[5-(*E*)-2-(5-(*E*)-2-(3,4-dihexiltien-2-il)vinil)-3,4-dihexiltien-2-il)vinil]-3,4-dihexiltien-2-il)vinil]-3,4-dihexiltien-2-il)vinil]]-3,4-dihexil-2-formiltiofeno (27**)**



La síntesis del compuesto **27** se lleva a cabo siguiendo el procedimiento general de formilación de Vilsmeier.

Cantidades: Compuesto **26**: 0,95 g (0,88 mmol); DMF: 0,08 ml, 0,07 g (1,03 mmol); POCl₃: 0,08 ml; 0,14 g (0,88 mmol); 1,2-Dicloroetano: 80 ml. Tiempo de reacción: 12 horas. Eluyente: hexano/CH₂Cl₂ (7:3), (3:2).

Rendimiento: 54% (0,52 g, 0,47 mmol, sólido rojo).

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 9,97 (s, 1H), 7,03 – 6,90 (m, 6H), 6,76 (s, 1H), 2,85 (t, *J* = 8,1 Hz, 2H), 2,66 – 2,54 (m, 12H), 2,49 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H), 1,67 – 1,26 (m, 64H), 0,97 – 0,84 (m, 24H).

2.5.2 Síntesis de los ligandos bipyridínicos

Procedimiento general¹⁰⁰

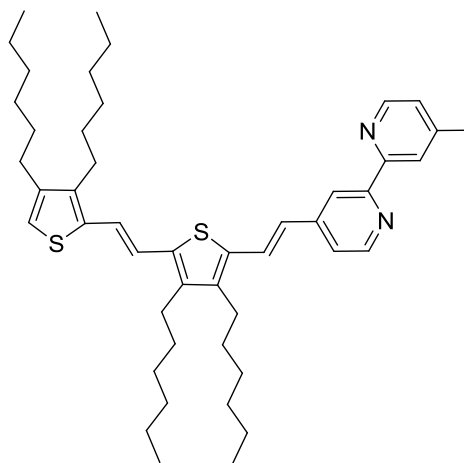
Adición:

En un tubo Schleck en atmósfera de argón se disuelve 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina en THF. La mezcla se enfría a -78 °C durante 20 min y se adiciona LDA. La reacción se lleva a -10 °C durante 20 min. Se enfría nuevamente a -78 °C y se adiciona, vía cánula, la disolución del correspondiente derivado de tienilenvinileno en THF. La mezcla se agita durante una hora a -78 °C y se lleva a temperatura ambiente durante 30 min. Se finaliza la reacción adicionando unas gotas de disolución saturada de NH₄Cl (acuoso) y se diluye en hexano, se añade Na₂SO₄ y se filtra sobre celita. El disolvente se elimina a vacío. El producto se pasa rápidamente por una columna corta de SiO₂ usando hexano/CH₂Cl₂ (1:1), CH₂Cl₂ y CH₂Cl₂/MeOH (9:1) con 1% Et₃N. Para la siguiente reacción se supone el 100% de rendimiento y se trabaja con el crudo sin purificar.

Deshidratación:

Se prepara una disolución del ligando hidratado correspondiente en tolueno y se adiciona PPTS y una disolución de I₂, se deja reaccionar a reflujo utilizando un Dean-Stark 24 h. Se enfría a temperatura ambiente y se adicionan unas gotas de Et₃N. Se elimina el disolvente por evaporación a presión reducida y el crudo se purifica por cromatografía (SiO₂) con una columna flash usando gradiente de polaridad [hexano/ CH₂Cl₂ (1.1), CH₂Cl₂; CH₂Cl₂/MeOH (9:1) 1% Et₃N). Y por último, se vuelve a purificar por columna de exclusión de tamaño (BioBeads®) en tolueno.

4-[(*E*)-2-(5-[(*E*)-2-(3,4-dihexiltien-2-il)vinil]-3,4-dihexiltien-2-il)vinil]-4'-metil-2,2'-bipiridina (28)



La síntesis del compuesto **28** se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento general de adición y deshidratación descrito anteriormente.

Cantidades Adición: Compuesto **23**: 0,22 g (0,39 mmol); 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina: 0,14 g (0,78 mmol); LDA (2,0 M): 0,39 ml (0,78 mmol); THF: 5 + 5 ml.

Cantidades Deshidratación: Compuesto de Adición: 0,29 g (0,39 mmol); *p*-toluensulfonato de piridinio: 0,02 g (0,08 mmol); yodo (0,01M en tolueno): 0,31 ml, 0,8% por mol; tolueno: 30 ml.

Rendimiento: 82% (0,23 g, 0,32 mmol, sólido amarillento).

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8,60 (d, *J* = 5,1 Hz, 1H), 8,56 (d, *J* = 4,9 Hz, 1H), 8,46 (s, 1H), 8,26 (s, 1H), 7,54 (d, *J* = 15,8 Hz, 1H), 7,30 (d, *J* = 5,1 Hz, 1H), 7,11 (d, *J* = 4,9 Hz, 1H), 7,04 (d, *J* = 13,6 Hz, 2H), 6,87 (d, *J* = 15,8 Hz, 1H), 6,77 (s, 1H), 2,69 – 2,54 (m, 6H), 2,49 (t, *J* = 7,5 Hz, 2H), 2,41 (s, 3H), 1,67 – 1,48 (m, 8H), 1,49 – 1,27 (m, 24H), 0,98 – 0,88 (m, 12H).

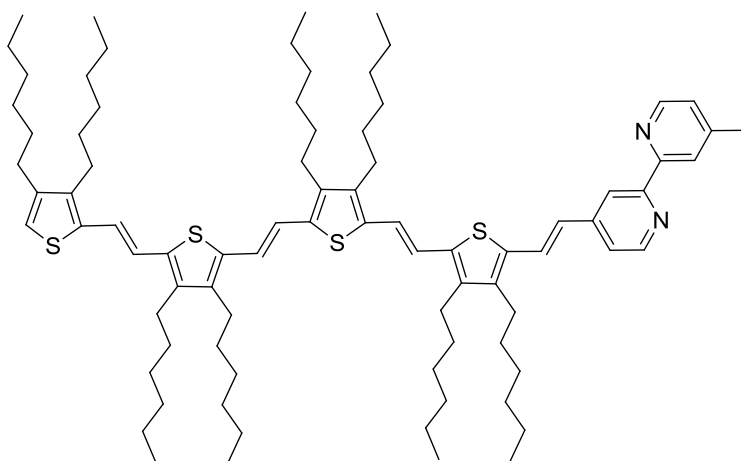
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 156.68, 155.99, 149.35, 148.90, 147.96, 145.80, 143.83, 143.38, 141.18, 140.50, 137.16, 136.83, 133.59, 124.70, 124.68, 124.52, 121.99, 121.00, 120.17, 118.83, 118.37, 118.15, 31.77, 31.72, 31.63, 31.61, 31.48, 31.24, 31.09, 29.69, 29.41, 29.30, 29.06, 27.15, 27.01, 22.71, 22.65, 21.15, 14.20, 14.11.

UV-Vis (DCM), λ_{\max} (nm) (log ϵ): 422 (4,4), 288 (4,4), 243 (4,5).

EM (MALDI-TOF, m-NBA), m/z : 723 $[M]^+$.

EM (MALDI-TOF, HR), m/z Calculado: $C_{47}H_{66}N_2S_2$: 722,4662. Experimental: 722,4646 $[M]^+$.

4-((E)-2-[5-(E)-2-(5-(E)-2-(5-(E)-2-(3,4-dihexiltien-2-il)vinil)-3,4-dihexiltien-2-il)vinil]-3,4-dihexiltien-2-il)vinil]-3,4-dihexiltien-2-il)vinil}-4'-metil-2,2'-bipiridina (29)



La síntesis del compuesto **29** se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento general de adición y deshidratación descrito anteriormente

Cantidades Adición: Compuesto **27**: 100 mg (0,09 mmol); 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina: 100 mg (0,54 mmol); LDA 1,8 M: 0,3 ml (0,54 mmol); THF: 10 + 5 ml.

Cantidades Deshidratación: Compuesto de adición: 116 mg (0,09 mmol); *p*-toluensulfonato de piridinio: 40 mg (0,16 mmol); yodo ($8 \cdot 10^{-3}$ M en tolueno): 0,5 ml, 0,8% por mol; tolueno: 30 ml.

Rendimiento: 65% (75 mg, 0,06 mmol, sólido amarillento).

1H -RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 8,62 (d, J = 5,1 Hz, 1H), 8,58 (d, J = 4,9 Hz, 1H), 8,45 (s, 1H), 8,26 (s, 1H), 7,56 (d, J = 15,9 Hz, 1H), 7,34 (d, J = 5,1 Hz, 1H), 7,16 (d, J = 4,9 Hz, 1H), 7,05 (s, 1H), 7,00 (s, 4H), 6,89 (d, J = 15,9 Hz, 1H), 6,77 (s, 1H), 2,70 – 2,55 (m, 14H), 2,53 – 2,47 (m, 2H), 2,46 (s, 3H), 1,60 – 1,24 (m, 64H), 1,02 – 0,86 (m, 24H).

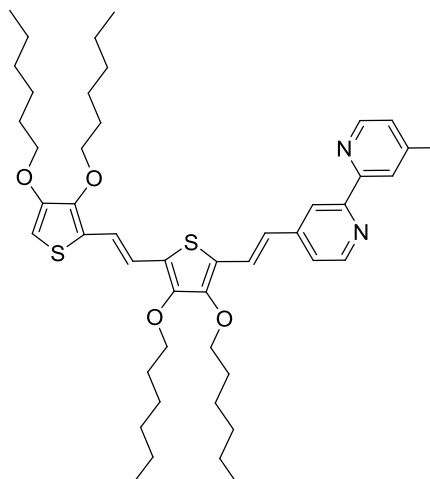
¹³C-RMN-DEPT (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 156.75, 156.04, 149.50, 149.05, 148.29, 146.00, 144.20, 143.55, 142.42, 141.81, 141.74, 141.57, 140.17, 137.50, 137.20, 135.87, 135.29, 135.04, 134.95, 133.87, 131.03, 128.95, 124.89, 124.83, 124.68, 122.17, 120.66, 120.37, 120.07, 119.82, 119.38, 119.32, 119.05, 118.30, 118.09, 31.87, 31.81, 31.75, 31.73, 31.71, 31.62, 31.48, 31.37, 31.32, 31.07, 29.83, 29.79, 29.57, 29.53, 29.52, 29.44, 29.42, 29.17, 27.28, 27.24, 27.15, 27.04, 22.81, 22.75, 14.34, 14.31, 14.24, 14.23.

UV-Vis (DCM), λ_{max} (nm) (log ε): 544 (4,7), 355 (4,1), 300 (4,5).

EM (MALDI-TOF, ditranol), *m/z*: 1275 [M]⁺.

EM (MALDI, HR), *m/z* Calculado: C₈₃H₁₂₂N₂S₄: 1274,8485. Experimental: 1274,8463 [M]⁺.

4-{(E)-2-[5-((E)-2-(3,4-bis(hexiloxi)tien-2-il)vinil)-3,4-bis(hexiloxi)tien-2-il]vinil}-4'-metil-2,2'-bipiridina (30)



La síntesis del compuesto **30** se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento general de adición y deshidratación descrito anteriormente

Cantidades Adición: Compuesto **24**: 0,15 g (0,24 mmol); 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina: 0,07 g (0,36 mmol); LDA 2,0 M: 0,19 ml (0,39 mmol); THF: 5 + 5 ml.

Cantidades Deshidratación: Compuesto de adición: 0,19 g (0,24 mmol); *p*-toluensulfonato de piridinio: 0,03 g (0,11 mmol); yodo (0,01M en tolueno): 0,18 ml, 0,8% por mol; tolueno: 20 ml.

Rendimiento: 78% (0,15 g, 0,19 mmol, sólido amarillento).

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8,59 (d, *J* = 5,1 Hz, 1H), 8,55 (d, *J* = 5,1 Hz, 1H), 8,43 (s, 1H), 8,23 (s, 1H), 7,55 (d, *J* = 16,1 Hz, 1H), 7,30 (d, *J* = 5,1 Hz, 1H), 7,13 (d, *J* = 5,1 Hz, 1H), 7,00 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H), 6,80 (d, *J* = 16,1 Hz, 1H), 6,02 (s, 1H), 4,10 (td, *J* = 6,6, 2,9 Hz, 4H), 4,04 (t, *J* = 6,6 Hz, 2H), 3,93 (t, *J* = 6,4 Hz, 2H), 2,43 (s, 3H), 1,83 – 1,71 (m, 8H), 1,54 – 1,42 (m, 8H), 1,40 – 1,29 (m, 16H), 0,97 – 0,86 (m, 12H).

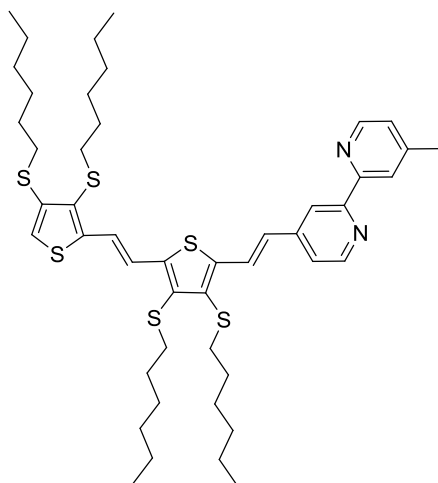
¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 156.77, 156.03, 150.54, 149.42, 149.22, 148.99, 148.04, 147.22, 145.75, 144.62, 126.12, 124.81, 124.73, 123.44, 122.86, 122.19, 122.01, 120.19, 118.22, 118.10, 116.14, 94.82, 74.25, 74.13, 73.56, 70.04, 31.76, 31.72, 31.58, 30.18, 30.10, 29.19, 25.84, 25.81, 22.80, 22.72, 22.65, 21.20, 14.16, 14.11, 14.08, 14.05.

UV-Vis (DCM), λ_{max} (nm) (log ε): 427 (4,5), 291 (4,3), 243 (4,4).

EM (MALDI-TOF, DCTB), *m/z*: 786 [M]⁺.

EM (MALDI-TOF, HR), *m/z* Calculado: C₄₇H₆₆N₂O₄S₂: 786,4459. Experimental: 786,4452 [M]⁺.

4-((*E*)-2-[5-((*E*)-2-(3,4-bis(hexiltio)tien-2-il)vinil)-3,4-bis(hexiltio)tien-2-il]vinil)-4'-metil-2,2'-bipiridina (31)



La síntesis del compuesto **31** se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento general de adición y deshidratación descrito anteriormente.

Cantidades Adición: Compuesto **25**: 0,15 g (0,22 mmol); 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina: 0,06 g (0,33 mmol); LDA 2,0 M: 0,18 ml (0,35 mmol); THF: 5 + 5 ml.

Cantidades Deshidratación: Compuesto de adición: 0,19 g (0,22 mmol); *p*-toluensulfonato de piridinio: 0,02 g (0,09 mmol); yodo (10^{-3} M en tolueno): 1,2 ml, 0,8% por mol; tolueno: 17 ml.

Rendimiento: 54% (0,10 g, 0,12 mmol, sólido amarillento)

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 8,63 (d, J = 5,1 Hz, 1H), 8,55 (d, J = 5,0 Hz, 1H), 8,48 (s, 1H), 8,23 (s, 1H), 7,98 (d, J = 16,2 Hz, 1H), 7,58 (s, 2H) 7,40 (d, J = 5,1 Hz, 1H), 7,13 (d, J = 5,0 Hz, 1H), 7,02 (d, J = 16,2 Hz, 1H), 6,81 (s, 1H), 2,94 – 2,77 (m, 8H), 2,43 (s, 3H), 1.75 – 1.62 (m, 2H), 1.60 – 1.35 (m, 14H), 1.34 – 1.19 (m, 16H), 0.92 – 0.77 (m, 12H).

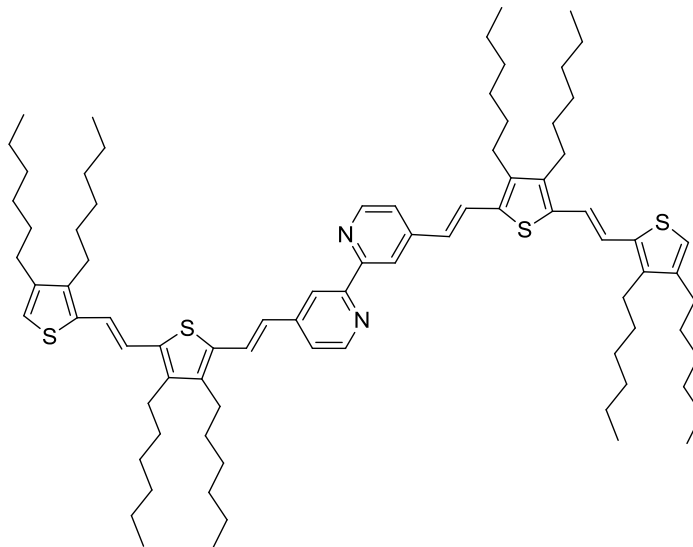
$^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 157.01, 155.87, 149.54, 149.06, 148.12, 145.84, 145.23, 144.57, 142.57, 139.41, 137.36, 135.79, 130.58, 127.52, 125.52, 124.85, 123.02, 122.06, 121.87, 120.36, 118.86, 116.95, 37.18, 36.55, 33.50, 31.54, 31.47, 29.64, 29.57, 28.79, 28.74, 28.45, 28.43, 28.41, 22.75, 22.65, 22.61, 21.25, 14.13, 14.10, 14.07.

UV-Vis (DCM), λ_{max} (nm) (log ϵ): 435 (4,5), 326 (4,3), 280 (4,4), 246 (4,5).

EM (MALDI-TOF, DCTB), m/z : 851 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

EM (MALDI-TOF, HR), m/z Calculado: $\text{C}_{47}\text{H}_{67}\text{N}_2\text{S}_6$: 851,3623. Experimental: 851,3632 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

4,4'-Bis{(E)-2-[5-((E)-2-(3,4-dihexiltien-2-il)vinil)-3,4-dihexiltien-2-il]vinil}-2,2'-bipiridina (32)



La síntesis del compuesto **32** se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento general de adición y deshidratación descrito anteriormente

Cantidades Adición: Compuesto **23**: 400 mg (0,72 mmol); 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina: 50 mg (0,27 mmol); LDA 1,8 M: 0,4 ml (0,72 mmol); THF: 5 + 5 ml.

Cantidades Deshidratación: Compuesto de adición: 350 mg (0,27 mmol); *p*-toluensulfonato de piridinio: 27 mg (0,11 mmol); yodo ($8 \cdot 10^{-3}$ M en tolueno): 2,0 ml, 3,0% por ml; tolueno: 25 ml.

Rendimiento: 74% (251 mg, 0,20 mmol, sólido amarillento).

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 8,66 (d, J = 5,1 Hz, 2H), 8,48 (s, 2H), 7,58 (d, J = 15,8 Hz, 2H), 7,36 (d, J = 5,1 Hz, 2H), 7,04 (d, J = 15,5 Hz, 4H), 6,90 (d, J = 15,8 Hz, 2H), 6,79 (s, 2H), 2,71 – 2,56 (m, 12H), 2,51 (t, J = 7,6 Hz, 4H), 1,69 – 1,60 (m, 4H), 1,59 – 1,51 (m, 12H), 1,50 – 1,30 (m, 48H), 1,00 – 0,86 (m, 24H).

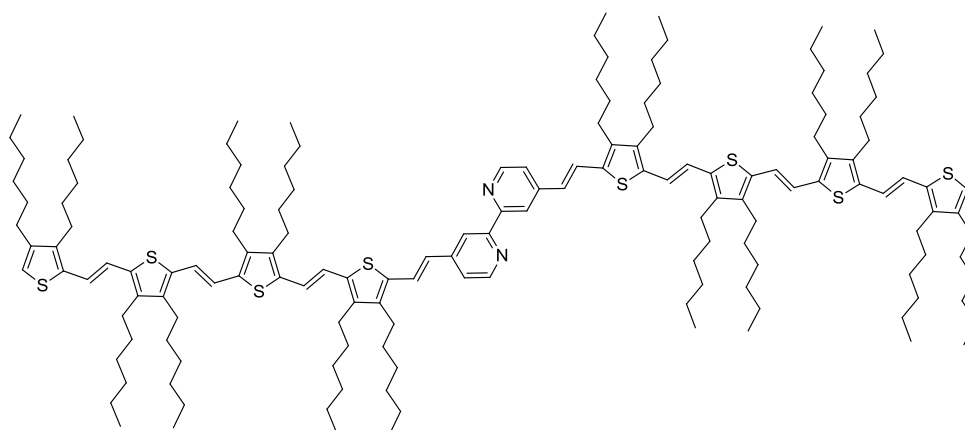
$^{13}\text{C-RMN-DEPT}$ (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 156.66, 149.49, 146.01, 144.06, 143.56, 141.36, 140.68, 137.27, 136.90, 133.66, 124.76, 121.12, 120.45, 118.93, 118.46, 118.30, 31.87, 31.82, 31.75, 31.71, 31.61, 31.34, 31.19, 29.79, 29.52, 29.51, 29.40, 29.16, 27.12, 22.80, 22.76, 14.31, 14.22.

UV-Vis (DCM), λ_{\max} (nm) (log ϵ): 462 (4,7), 439 (4,7), 312 (4,5), 246 (4,6).

EM (MALDI-TOF, ditranol), m/z : 1262 $[M]^+$.

EM (MALDI, HR), m/z Calculado: $C_{82}H_{121}N_2S_4$: 1261,8407. Experimental: 1261,8390 $[M]^+$.

4,4'-Bis{[(E)-2-[5-[(E)-2-(5-[(E)-2-(3,4-dihexiltien-2-il)vinil)-3,4-dihexiltien-2-il]vinil)-3,4-dihexiltien-2-il]vinil}-2,2'-bipiridina (33)



La síntesis del compuesto **33** se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento general de adición y deshidratación descrito anteriormente.

Cantidades Adición: Compuesto **27**: 0,50 g (0,45 mmol); 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina: 0,03 g (0,15 mmol); LDA 2,0 M: 0,18 ml (0,36 mmol); THF: 4 + 3 ml.

Cantidades Deshidratación: Compuesto de adición: 0,37 g (0,15 mmol); *p*-toluensulfonato de piridinio: 0,03 g (0,12 mmol); yodo (0,01M en tolueno): 0,40 ml, 3,0% por mol; tolueno: 30 ml.

Rendimiento: 58% (0,21 g, 0,09 mmol, sólido amarillento).

1H -RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 8,67 (d, J = 5,1 Hz, 2H), 8,49 (s, 2H), 7,59 (d, J = 15,8 Hz, 2H), 7,38 (d, J = 5,1 Hz, 2H), 7,07 (s, 4H), 7,02 (s, 8H), 6,92 (d, J = 15,8 Hz, 2H), 6,78 (s, 2H), 2,74 – 2,47 (m, 32H), 1,64 – 1,30 (m, 128H), 1,02 – 0,88 (m, 48H).

^{13}C -RMN (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) = 156.77, 149.54, 145.98, 144.14, 143.52, 142.39, 141.78, 141.72, 141.54, 140.13, 137.54, 137.25, 135.91, 135.35, 135.09, 135.01,

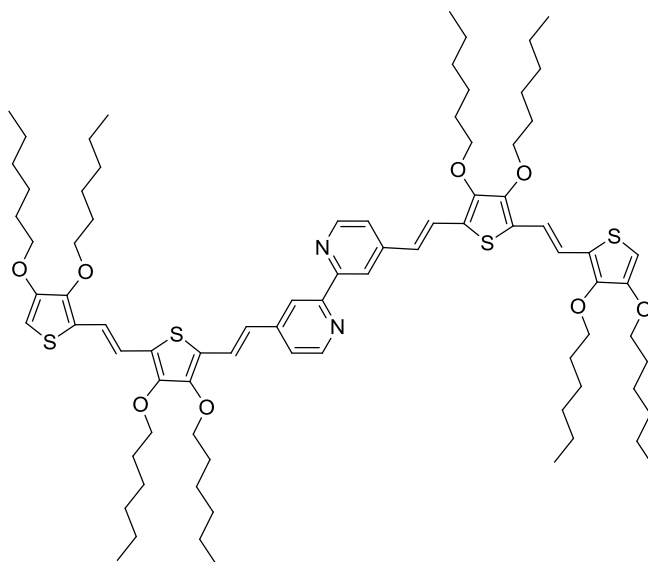
133.94, 124.91, 124.68, 120.71, 120.42, 120.12, 119.87, 119.42, 119.37, 119.11, 118.34, 118.12, 31.88, 31.83, 31.74, 31.72, 31.62, 31.48, 31.33, 31.07, 29.81, 29.58, 29.54, 29.52, 29.44, 29.42, 29.18, 27.25, 27.18, 27.06, 22.82, 22.75, 14.32, 14.28, 14.21.

UV-Vis (DCM), λ_{max} (nm) (log ϵ): 556 (5,1), 525 (5,2), 354 (4,6), 298 (4,9).

EM (MALDI-TOF, DCTB), m/z : 2367 [M]⁺.

EM (MALDI-TOF, HR), m/z Calculado: C₁₅₄H₂₃₂N₂S₈: 2367,6020. Experimental: 2367,6008 [M]⁺.

4,4'-Bis{[(E)-2-[5-((E)-2-(3,4-bis(hexiloxi)tien-2-il)vinil)-3,4-bis(hexiloxi)tien-2-il]vinil]-2,2'-bipiridina (34)}



La síntesis del compuesto **34** se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento general de adición y deshidratación descrito anteriormente.

Cantidades Adición: Compuesto **24**: 0,30 g (0,48 mmol); 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina: 0,03 g (0,18 mmol); LDA 2,0 M: 0,21 ml (0,43 mmol); THF: 5 + 5 ml.

Cantidades Deshidratación: Compuesto de adición: 0,26 g (0,18 mmol); *p*-toluensulfonato de piridinio: 0,04 g (0,14 mmol); yodo (1,5 mM en tolueno): 2,4 ml, 2,0% por ml; tolueno: 20 ml.

Rendimiento: 62% (0,15 g, 0,11 mmol, sólido amarillento).

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8,62 (d, *J* = 5,1 Hz, 2H), 8,45 (s, 2H), 7,57 (d, *J* = 16,1 Hz, 2H), 7,33 (d, *J* = 5,1 Hz, 2H), 7,00 (d, *J* = 9,7 Hz, 4H), 6,81 (d, *J* = 16,1 Hz, 2H), 6,02 (s, 2H), 4,15 – 4,01 (m, 12H), 3,93 (t, *J* = 6,3 Hz, 4H), 1,83 – 1,73 (m, 16H), 1,56 – 1,44 (m, 4H), 1,44 – 1,30 (m, 44H), 0,98 – 0,86 (m, 24H).

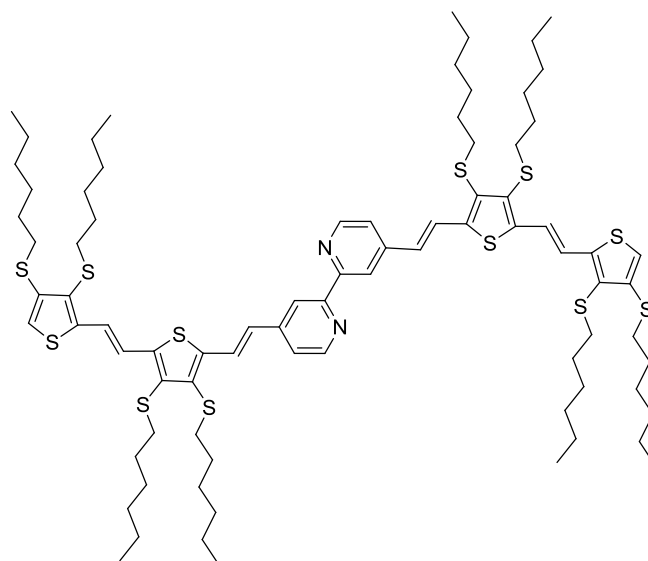
¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 156.66, 150.53, 149.46, 149.22, 147.21, 145.73, 144.58, 126.15, 124.84, 123.43, 122.86, 122.23, 120.30, 118.22, 118.07, 116.11, 94.77, 74.26, 74.14, 73.59, 70.02, 31.78, 31.73, 31.59, 30.18, 30.10, 29.19, 25.86, 25.83, 22.83, 22.75, 22.68, 14.20, 14.14, 14.12, 14.09.

UV-Vis (DCM), λ_{max} (nm) (log ε): 432 (4,8), 309 (4,5), 243 (4,6).

EM (MALDI-TOF, DCTB), *m/z*: 1388 [M]⁺.

EM (MALDI-TOF, HR), *m/z* Calculado: C₈₂H₁₂₀N₂O₈S₄: 1388,7922. Experimental: 1388,7915 [M]⁺.

4,4'-Bis{(*E*)-2-[5-((*E*)-2-(3,4-bis(hexiltio)tien-2-il)vinil)-3,4-bis(hexiltio)tien-2-il]vinil}-2,2'-bipiridina (35)



La síntesis del compuesto **35** se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento general de adición y deshidratación descrito anteriormente.

Cantidades Adición: *Compuesto 25*: 0,34 g (0,50 mmol); *4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina*: 0,03 g (0,17 mmol); *LDA 2,0 M*: 0,20 ml (0,40 mmol); *THF*: 5 + 5 ml.

Cantidades Deshidratación: *Compuesto de adición*: 0,26 g (0,17 mmol); *p-toluensulfonato de piridinio*: 0,03 g (0,13 mmol); *yodo (1,5 mM en tolueno)*: 2,2 ml, 2,0% por mol; *tolueno*: 17 ml.

Rendimiento: 27% (0,07 g, 0,05 mmol, sólido amarillento).

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8,69 (d, *J* = 5,1 Hz, 2H), 8,51 (s, 2H), 8,01 (d, *J* = 16,2 Hz, 2H), 7,59 (s, 4H), 7,44 (d, *J* = 5,1 Hz, 2H), 7,05 (d, *J* = 16,2 Hz, 2H), 6,82 (s, 2H), 2,97 – 2,78 (m, 16H), 1,59 – 1,38 (m, 16H), 1,35 – 1,20 (m, 48H), 0,93 – 0,78 (m, 24H).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 156.82, 149.70, 145.90, 145.29, 144.64, 142.62, 139.45, 137.44, 135.85, 130.64, 127.56, 125.62, 123.09, 121.93, 120.61, 118.87, 117.04, 37.24, 36.61, 33.57, 31.58, 31.52, 29.80, 29.69, 29.62, 29.62, 28.84, 28.78, 28.51, 28.48, 28.45, 22.79, 22.71, 22.66, 14.18, 14.14, 14.12.

UV-Vis (DCM), λ_{max} (nm) (log ε): 438 (4,8), 331 (4,5), 253 (4,6).

EM (MALDI-TOF, DCTB), *m/z*: 1517 [M+H]⁺.

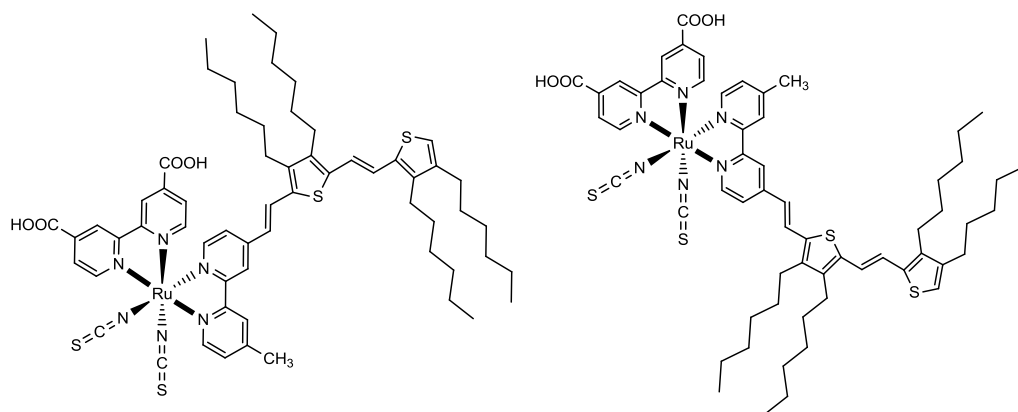
EM (MALDI-TOF, HR), *m/z* Calculado: C₈₂H₁₂₁N₂S₁₂: 1517,6173. Experimental: 1517,6145 [M+H]⁺.

2.5.3 Síntesis de los complejos de Ru(II)

Procedimiento general

Se prepara una disolución con el correspondiente ligando nTV-bipiridina (1 eq) y el dímero de dicloro(*p*-cimeno) de Ru(II) (0,6 eq) en 3 ml de CHCl₃ anhidro y 3 ml de EtOH. La mezcla de reacción se calienta en microondas a 65 °C durante 45 minutos a 10W de potencia. Se elimina el disolvente de la disolución resultante y se adiciona una solución de ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico (1,2 eq) en 0,5 ml de clorobenceno y 4,5 ml de DMF. La reacción se calienta de nuevo en microondas a 140 °C durante 45 minutos a 75 W de potencia. Finalmente, se le adiciona NH₄SCN (20 eq) y se vuelve a calentar en microondas 45 min. a 140 °C a 10 W de potencia. Cuando la reacción ha finalizado se elimina el disolvente y el sólido obtenido se lava con agua ácida (HCl 0,01 M) y se purifica por columna de exclusión por tamaño (Biobeads®) en THF.

TTFL233



El compuesto **TTFL233** se llevó a cabo según el procedimiento general descrito para la síntesis de complejos de Ru(II) asistida en microondas.

Cantidades: Compuesto **28**: 25 mg ($3,51 \cdot 10^{-2}$ mmol); [Ru(*p*-cimeno)Cl₂]₂: 13 mg, ($2,12 \cdot 10^{-2}$ mmol); ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico: 13 mg ($5,12 \cdot 10^{-2}$ mmol); NH₄SCN: 50 mg (0,66 mmol).

Rendimiento: 62% (26 mg, $2,19 \cdot 10^{-2}$ mmol, sólido violeta).

Se obtiene mezcla de regioisómeros

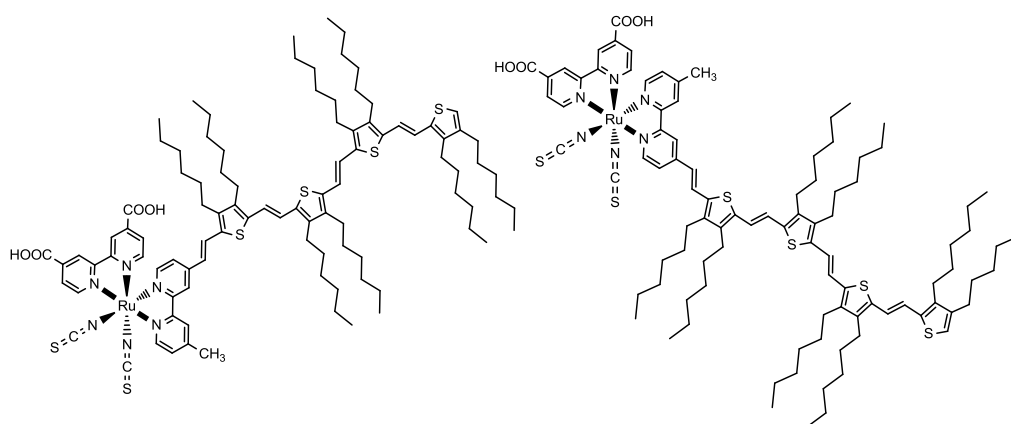
¹H-RMN (300 MHz, MeOD) δ (ppm) = 9,29 (t, J = 6,5 Hz, 2H), 8,86 (t, J = 5,4 Hz, 2H), 8,50 (s, 2H), 8,35 (s, 2H), 7,91 (s, 1H), 7,84 – 7,63 (m, 5H), 7,41 – 7,29 (m, 3H), 7,25 – 7,09 (m, 2H), 6,83 – 6,64 (m, 2H), 6,53 – 6,43 (m, 3H), 6,21 (d, J = 15,7 Hz, 1H), 3,02 – 2,98 (m, 8H), 2,39 – 2,04 (m, 8H), 1,35 – 0,86 (m, 24H), 0,62 – 0,47 (m, 12H).

UV-Vis (DMF), λ_{max} (nm) (log ϵ): 563 (4,4), 501 (4,5), 462 (4,5), 318 (4,6).

EM (MALDI-TOF, DCTB), m/z : 1126 [M-(NCS)]⁺; 1184 [M]⁺.

EM (MALDI-TOF, HR), m/z Calculado: C₆₁H₇₄N₆O₄RuS₄: 1184,3706. Experimental: 1184,3674 [M]⁺.

TTFL225



El compuesto **TTFL225** se llevó a cabo según el procedimiento general descrito para la síntesis de complejos de Ru(II) asistida en microondas.

Cantidades: Compuesto **29**: 21 mg ($1,65 \cdot 10^{-2}$ mmol); [Ru(*p*-cimeno)Cl₂]₂: 6 mg ($9,3 \cdot 10^{-3}$ mmol); ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico: 5 mg ($2,05 \cdot 10^{-2}$ mmo); NH₄SCN: 50 mg (0,66 mmol).

Rendimiento: 84% (24 mg, $1,38 \cdot 10^{-2}$ mmol, sólido granate).

Se obtiene mezcla de regioisómeros

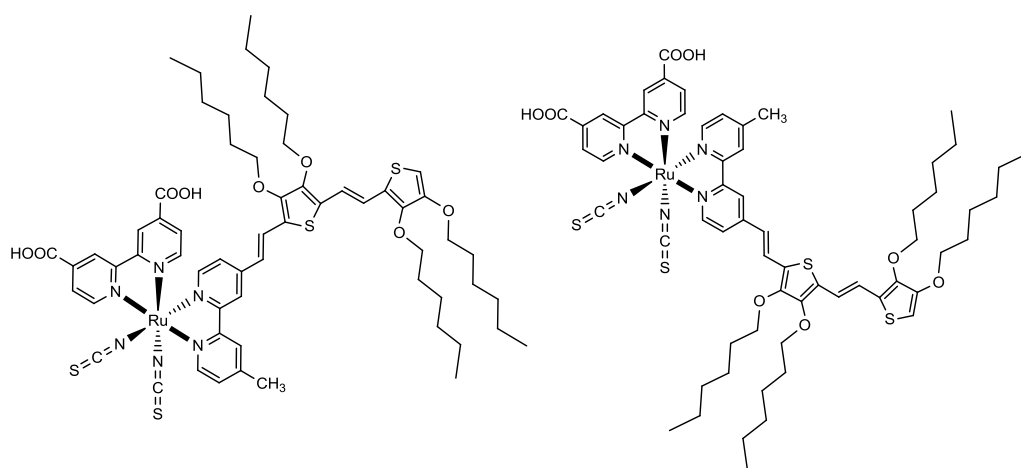
¹H-RMN (300 MHz, MeOD) δ (ppm) = 10,22 (d, J = 5,6 Hz, 2H), 9,79 (dd, J = 8,4, 5,9 Hz, 2H), 9,41 (s, 2H), 9,26 (s, 2H), 8,70 (t, J = 14,6 Hz, 4H), 8,56 (s, 1H), 8,35 – 8,02 (m, 8H), 7,72 (d, J = 5,9 Hz, 2H), 7,65 – 7,35 (m, 16H), 3,26 – 2,96 (m, 32H), 2,79 (s, 6H), 2,18 – 1,73 (m, 128H), 1,53 – 1,34 (m, 48H).

UV-Vis (DMF), λ_{\max} (nm) (log ϵ): 553 (4,7), 305 (4,6).

EM (MALDI-TOF, DCTB), m/z : 1679 [M-(NCS)]⁺; 1737 [M]⁺.

EM (MALDI-TOF, HR), m/z Calculado: C₉₇H₁₃₀N₆O₄RuS₆: 1736,7538. Experimental: 1736,7486 [M]⁺.

TTFL238



El compuesto **TTFL238** se llevó a cabo según el procedimiento general descrito para la síntesis de complejos de Ru(II) asistida en microondas.

Cantidades: Compuesto **30**: 29 mg ($3,65 \cdot 10^{-2}$ mmol); [Ru(*p*-cimeno)Cl₂]₂: 13 mg ($2,1 \cdot 10^{-2}$ mmol); ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico: 13 g ($5,28 \cdot 10^{-2}$ mmol); NH₄SCN: 80 mg (1,05 mmol).

Rendimiento: 37% (17 mg, $1,34 \cdot 10^{-2}$ mmol, sólido violeta).

Se obtiene mezcla de regioisómeros

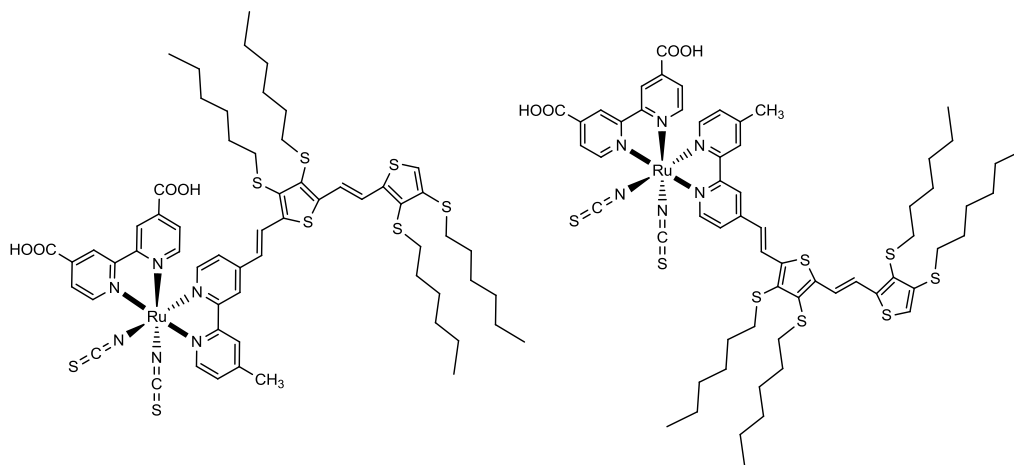
¹H-RMN (300 MHz, MeOD) δ (ppm) = 10,07 (d, J = 5,7 Hz, 2H), 9,69 – 9,62 (m, 2H), 9,28 (s, 2H), 9,14 (s, 2H), 8,61 (s, 3H), 8,47 (d, J = 7,8 Hz, 2H), 8,18 – 7,80 (m, 5H), 7,62 – 7,23 (m, 10H), 7,02 (d, J = 16,1 Hz, 1H), 6,52 (d, J = 7,1 Hz, 2H), 5,73 (s, 2H), 4,63 – 4,30 (m, 8H), 3,74 – 3,70 (m, 8H), 3,09 (s, 3H), 2,84 (s, 3H), 2,25 – 2,07 (m, 16H), 1,96 – 1,59 (m, 48H), 1,34 – 1,21 (m, 24H).

UV-Vis (DMF), λ_{\max} (nm) (log ϵ): 561 (4,3), 459 (4,5), 312 (4,6).

EM (MALDI-TOF, DCTB), m/z : 1190 [M-(NCS)]⁺; 1248 [M]⁺.

EM (MALDI-TOF, HR), m/z Calculado: C₆₁H₇₄N₆O₈RuS₄: 1248,3503. Experimental: 1248,3508 [M]⁺.

TTFL236



El compuesto **TTFL236** se llevó a cabo según el procedimiento general descrito para la síntesis de complejos de Ru(II) asistida en microondas.

Cantidades: Compuesto **31**: 22 mg ($2,54 \cdot 10^{-2}$ mmol); [Ru(*p*-cimeno)Cl₂]₂: 9 mg ($1,41 \cdot 10^{-2}$ mmol); ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico: 8 mg ($3,12 \cdot 10^{-2}$ mmol); NH₄SCN: 50 mg (0,66 mmol).

Rendimiento: 49% (16 mg, $1,25 \cdot 10^{-2}$ mmol, sólido violeta).

Se obtiene mezcla de regioisómeros

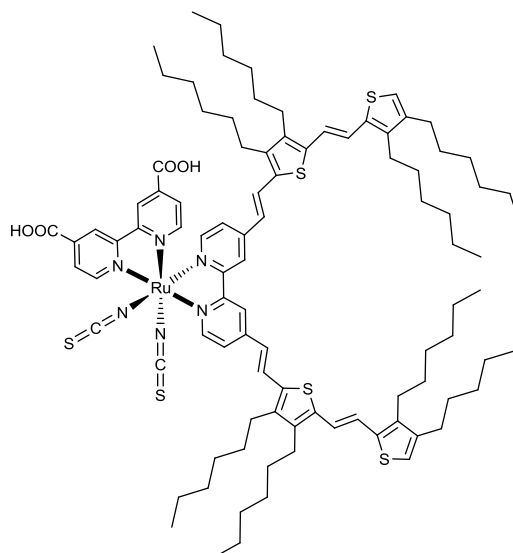
¹H-RMN (300 MHz, MeOD) δ (ppm)= 10,08 (d, J = 4,0 Hz, 2H), 9,75 (d, J = 5,5 Hz, 1H), 9,64 (d, J = 4,9 Hz, 1H), 9,28 (s, 2H), 9,14 (s, 2H), 8,73 – 8,47 (m, 3H), 8,36 – 7,84 (m, 4H), 7,72 – 7,46 (m, 13H), 7,36 – 7,20 (m, 4H), 3,72 (s, 8H), 3,40 – 3,12 (m, 8H), 3,10 (s, 3H), 2,86 (s, 3H), 2,04 – 1,51 (m, 64H), 1,29 – 1,12 (m, 24H).

UV-Vis (DMF), λ_{\max} (nm) (log ϵ): 556 (4,3), 455 (4,5), 313 (4,6).

EM (MALDI-TOF, DCTB), m/z : 1254 [M-(NCS)]⁺; 1312 [M]⁺.

EM (MALDI-TOF, HR), m/z Calculado: $C_{61}H_{74}N_6NaO_4RuS_8$: 1335,2484. Experimental: 1335,2452 $[M+Na]^+$.

TTFL224



El compuesto **TTFL224** se llevó a cabo según el procedimiento general descrito para la síntesis de complejos de Ru(II) asistida en microondas.

Cantidades: Compuesto **32**: 14 mg ($1,12 \cdot 10^{-2}$ mmol); $[Ru(p\text{-cimeno})Cl_2]_2$: 4 mg ($6,53 \cdot 10^{-3}$ mmol); ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico: 3 mg ($1,45 \cdot 10^{-2}$ mmol); NH_4SCN : 50 mg (0,66 mmol).

Rendimiento: 66% (18 mg, $1,04 \cdot 10^{-2}$ mmol, sólido granate).

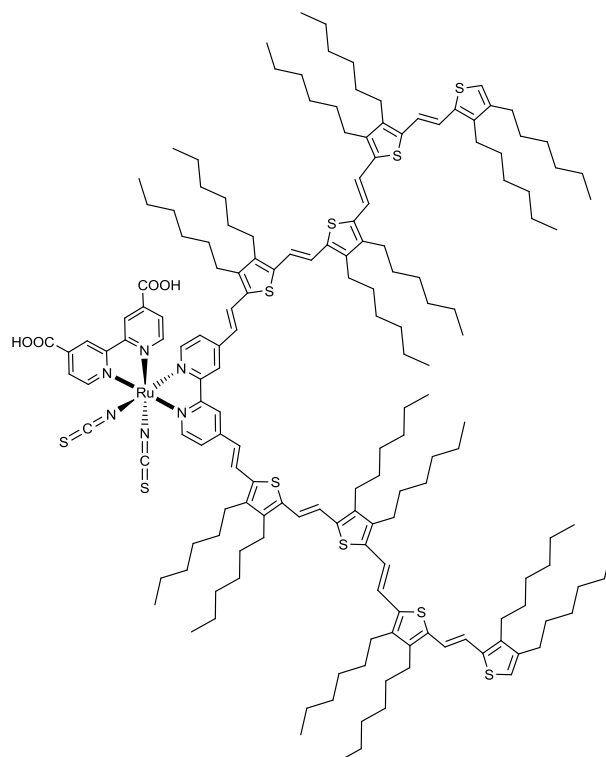
1H -RMN (300 MHz, MeOD) δ (ppm) = 9,41 (s, 1H), 9,06 (d, $J = 5,2$ Hz, 1H), 8,67 (s, 1H), 8,53 (s, 1H), 8,02 (s, 1H), 7,92 (s, 1H), 7,61 – 7,56 (m, 2H), 7,46 – 7,33 (m, 2H), 7,03 – 6,43 (m, 13H), 3,57 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H), 3,23 – 3,14 (m, 6H), 2,72 – 2,25 (m, 16H), 1,73 – 1,65 (m, 2H), 1,51 – 1,03 (m, 46H), 0,81 – 0,60 (m, 24H).

UV-Vis (DMF), λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$): 572 (4,5), 466 (4,8), 319 (4,7).

EM (MALDI-TOF, DCTB), m/z : 1723 $[M]^+$.

EM (MALDI-TOF, HR), m/z Calculado: $C_{96}H_{128}N_6O_4RuS_6$: 1722,7382. Experimental: 1722,7357 $[M]^+$.

TTFL234



El compuesto **TTFL234** se llevó a cabo según el procedimiento general descrito para la síntesis de complejos de Ru(II) asistida en microondas.

Cantidades: Compuesto **33**: 43 mg ($1,82 \cdot 10^{-2}$ mmol); $[Ru(p\text{-cimeno})Cl_2]_2$: 7 mg ($1,1 \cdot 10^{-2}$ mmol); ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico: 6 mg ($2,57 \cdot 10^{-2}$ mmol); NH_4SCN : 50 g (0,66 mmol).

Rendimiento: 95% (49 mg, $1,73 \cdot 10^{-2}$ mmol, sólido violeta).

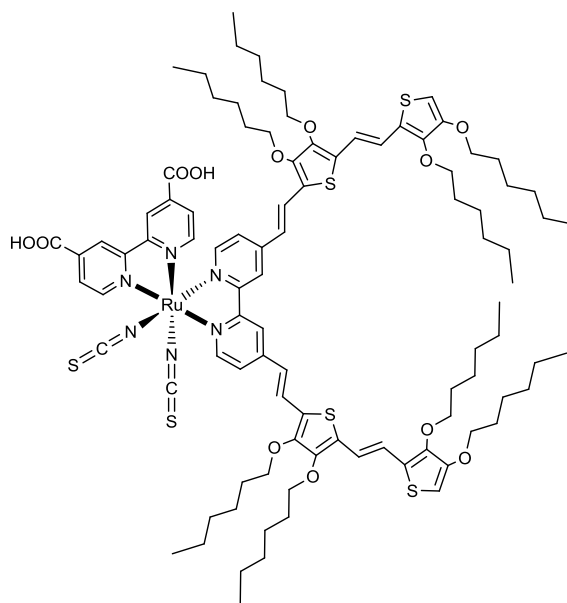
1H -RMN (300 MHz, MeOD) δ (ppm) = 9,94 (s, 1H), 9,62 (s, 1H), 9,29 (s, 1H), 9,14 (s, 1H), 8,62 – 8,27 (m, 3H), 8,16 – 7,89 (m, 6H), 7,64 – 6,96 (m, 17H), 3,74 – 3,55 (m, 32H), 2,94 (m, 32H), 2,02 – 1,59 (m, 96H), 1,32 – 1,23 (m, 48H).

UV-Vis (DMF), λ_{max} (nm) (log ϵ): 534 (5,1), 303 (4,8).

EM (MALDI-TOF, DCTB), m/z : 2829 $[M]^+$.

EM (MALDI-TOF, HR), m/z Calculado: $C_{168}H_{240}N_6O_4RuS_{10}$: 2829,5054. Experimental: 2829,5075 $[M]^+$.

TTFL237



El compuesto **TTFL237** se llevó a cabo según el procedimiento general descrito para la síntesis de complejos de Ru(II) asistida en microondas.

Cantidades: Compuesto **34**: 26 mg ($1,87 \cdot 10^{-2}$ mmol); $[Ru(p\text{-cimeno})Cl_2]_2$: 7 mg ($1,11 \cdot 10^{-2}$ mmol); ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico: 6 mg ($2,58 \cdot 10^{-2}$ mmol); NH_4SCN : 50 mg (0,66 mmol).

Rendimiento: 71% (25 mg, $1,33 \cdot 10^{-2}$ mmol, sólido granate).

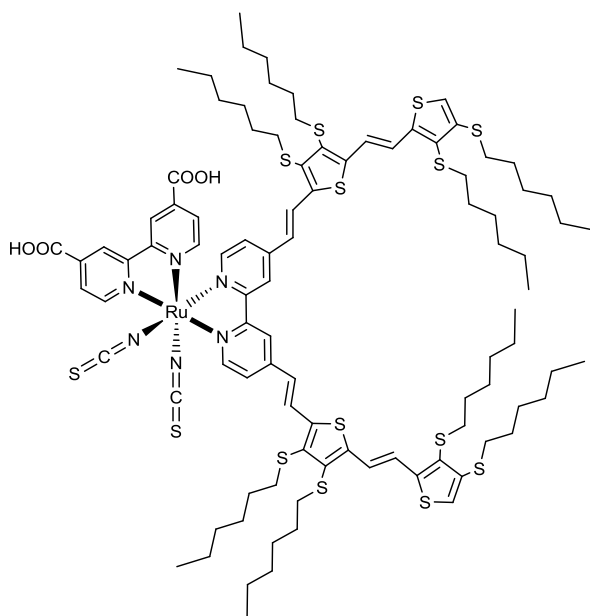
1H -RMN (300 MHz, MeOD) δ (ppm) = 9,97 (d, $J = 5,6$ Hz, 1H), 9,57 (d, $J = 5,8$ Hz, 1H), 9,19 (s, 1H), 9,05 (s, 1H), 8,54 – 8,35 (m, 3H), 8,09 – 7,72 (m, 4H), 7,52 – 7,15 (m, 6H), 6,96 (d, $J = 15,9$ Hz, 1H), 6,43 (s, 1H), 6,41 (s, 1H), 4,56 – 4,20 (m, 16H), 2,22 – 1,99 (m, 16H), 1,87 – 1,52 (m, 48H), 1,30 – 1,10 (m, 24H).

UV-Vis (DMF), λ_{max} (nm) (log ϵ): 572 (4,5), 466 (4,8), 318 (4,7).

EM (MALDI-TOF, DCTB), m/z : 1793 $[M-(NCS)]^+$; 1851 $[M]^+$.

EM (MALDI-TOF, HR), m/z Calculado: $C_{96}H_{128}N_6O_{12}RuS_6$: 1850,6975. Experimental: 1850,6962 $[M]^+$.

TTFL235



El compuesto **TTFL235** se llevó a cabo según el procedimiento general descrito para la síntesis de complejos de Ru(II) asistida en microondas.

Cantidades: Compuesto **35**: 16 mg ($1,06 \cdot 10^{-2}$ mmol); $[Ru(p\text{-cimeno})Cl_2]_2$: 3 mg ($4,9 \cdot 10^{-3}$ mmol); ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico: 3 mg ($1,10 \cdot 10^{-2}$ mmol); NH_4SCN : 50 mg (0,66 mmol).

Rendimiento: 60% (13 mg, $6,41 \cdot 10^{-3}$ mmol, sólido violeta).

1H -RMN (300 MHz, MeOD) δ (ppm) = 10,02 (s, 1H), 9,68 (s, 1H), 9,22 (s, 1H), 9,09 (s, 1H), 8,70 (s, 1H), 8,53 (s, 1H), 8,12 (s, 1H), 7,97 – 7,86 (m, 4H), 7,65 – 7,48 (m, 11H), 7,22 – 7,17 (m, 4H), 3,69 – 3,61 (m, 16H), 3,35 – 3,05 (m, 16H), 2,04 – 1,48 (m, 48H), 1,23 – 1,02 (m, 24H).

UV-Vis (DMF), λ_{max} (nm) (log ϵ): 572 (4,4), 466 (4,8), 320 (4,7).

EM (MALDI-TOF, DCTB), m/z : 1922 $[M-(NCS)]^+$; 1980 $[M]^+$.

EM (MALDI-TOF, HR), m/z Calculado: $C_{96}H_{128}N_6O_4RuS_{14}$: 1980,5138. Experimental: 1980,5110 $[M]^+$.

Capítulo 3. *Complejos polipiridínicos de Ru(II) con diferentes grupos de anclaje*

3.1 Introducción

Como se ha visto anteriormente, son numerosas las modificaciones que pueden realizarse sobre los ligandos que conforman un complejo polipiridínico de rutenio. El ligando de anclaje al semiconductor inorgánico está normalmente formado por grupos carboxilo que presentan un enlace reversible con una constante de equilibrio de enlace muy elevada, en torno a 10^5 M^{-1} y a $\text{pH} > 9$ el equilibrio se desplaza hacia la desorción de las moléculas. El grupo de anclaje se puede modificar con el objetivo de obtener una mayor eficiencia en la inyección de electrones así, por ejemplo, se puede sustituir el grupo carboxilo por otro grupo ácido o introducir un espaciador entre los anillos de piridina y el ácido carboxílico.

Sustitución del grupo carboxílico. La fuerza de enlace a la superficie del semiconductor disminuye en función del grupo de anclaje del siguiente modo: ácido fosfónico > ácido carboxílico > éster > cloruro de ácido > carboxilato > amida.¹⁰⁷ El grupo ácido fosfónico, al ser portador de dos hidrógenos ácidos, desplaza el potencial electroquímico a valores más positivos, provocando un efecto positivo en la corriente de cortocircuito y un efecto negativo en el potencial de circuito abierto. Además, la hibridación sp^3 del átomo de fósforo impide que se extienda la conjugación del sistema π de los anillos piridínicos sobre el grupo de anclaje dando lugar a un desplazamiento del espectro de absorción hacia el azul.¹⁰⁸

Uno de los complejos de rutenio que mejor eficiencia de conversión global ha mostrado (en torno al 8%) ha sido el colorante **Z955** (*Figura 73*) que utiliza ácidos fosfónicos como grupo de anclaje. Se trata de un complejo anfifílico análogo del **Z907** (portador de grupos carboxilo).¹⁰⁹

¹⁰⁷ E. Galoppini, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1283.

¹⁰⁸ H. Zabri, I. Gillaizeau, C. A. Bignozzi, S. Caramori, M.-F. Charlot, J. Cano-Boquera, F. Odobel, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 6655.

¹⁰⁹ P. Wang, C. Klein, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, N.-Le Cevey-Ha, R. Charvet, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 17553.

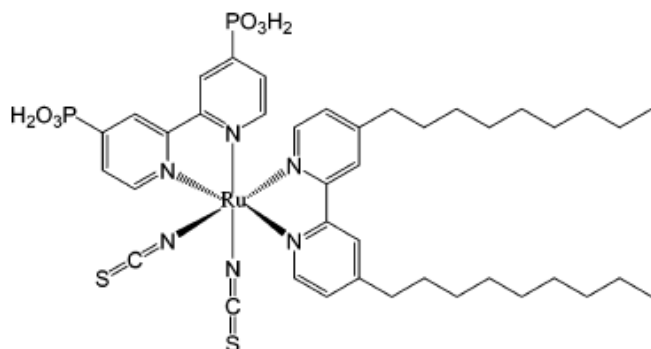


Figura 73. Estructura del colorante **Z955**.

Más recientemente se han sintetizado otros complejos de rutenio heterolépticos con grupos fosfónicos referibles al colorante **C101** (Figura 74), sin embargo, las eficiencias fueron muy inferiores. Por otra parte, se han preparado dispositivos utilizando como semiconductor inorgánico ZnO con el colorante anterior, los resultados obtenidos no han mejorado las eficiencias de conversión de la célula solar.¹¹⁰

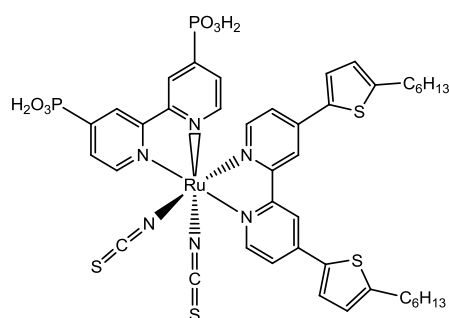


Figura 74. Estructura del colorante análogo al **C101**.

Además del ácido fosfónico, el grupo carboxílico se ha sustituido por otros grupos de anclaje en los complejos de rutenio trisbipiridina y terpiridina, como se muestra en la Figura 75. Para todos ellos las eficiencias globales han sido inferiores al 1%.¹¹¹

¹¹⁰ K. Neuthe, F. Bittner, F. Stiemke, B. Ziem, J. Du, M. Zellner, M. Wark, T. Schubert, R. Haag, *Dyes and Pigments* **2014**, 104, 24.

¹¹¹ a) Y. Pellegrin, L. Le Pleux, E. Blart, A. Renaud, B. Chavillon, N. Szuwarski, M. Boujtita, L. Cario, S. Jobic, D. Jacquemin, F. Odobel, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* **2011**, 219, 235. b) T. P. Brewster, S. J. Konezny, S. W. Sheehan, L. A. Martini, C. A. Schmittenmaer, V. S. Batista, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 6752.

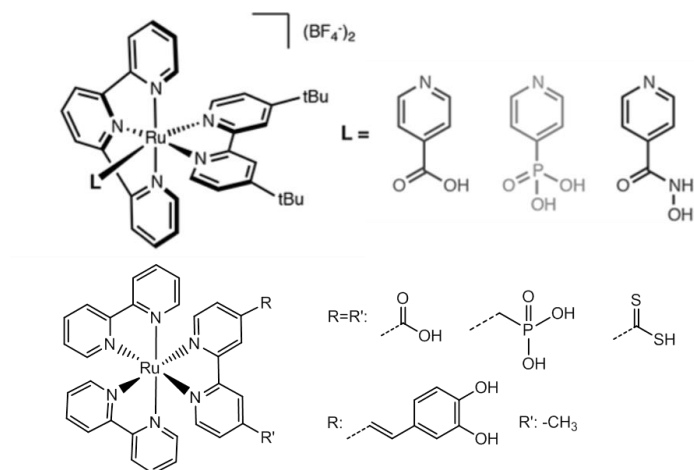


Figura 75. Estructura de diversos complejos de rutenio con distintos grupos de anclaje.

Así mismo, los grupos carboxilo se han sustituido por otros grupos de anclaje en colorantes de naturaleza distinta a los complejos de rutenio como es el caso de las ftalocianinas. En nuestro grupo de investigación se han desarrollado una serie de ftalocianinas utilizando como grupos de anclaje ácidos fosfínicos, como el **TT-32** que presenta valores de eficiencia superiores a los de **TT-1** (Figura 76).³¹

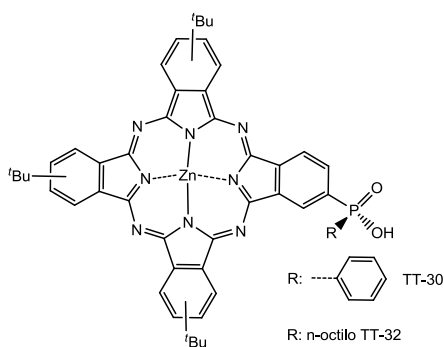


Figura 76. Estructura de las ftalocianinas **TT-30** y **TT-32** con grupos fosfínicos.

Uso de espaciadores: La modificación más habitual en los grupos de anclaje suele ser la introducción de espaciadores conjugados con el fin de ampliar el sistema π sobre la superficie del semiconductor, dando lugar a un aumento en el coeficiente de extinción y así obtener una inyección de electrones más eficiente que minimiza las pérdidas en el transporte de carga. Los espaciadores que más se utilizan suelen ser grupos vinilo, etinilo, fenilo, tienilo, o la combinación de dos de ellos, que permiten un aumento de la conjugación en el ligando de anclaje facilitando una mayor absorción. Pero no sólo hay que tener en cuenta el aumento de la conjugación producida por un

espaciador, también es importante que no se pierda comunicación electrónica entre el sistema bipyridínico y el grupo carboxilo. Esta posibilidad puede darse cuando se usan anillos aromáticos sustituidos que adoptan disposiciones con distinta planaridad por el impedimento estérico del grupo, provocando una ruptura electrónica. Por ello, a veces se incorpora un separador rígido como un doble o triple enlace entre los anillos aromáticos que le aporta direccionalidad a la inyección de electrones.

Otra estrategia utilizada para mejorar la inyección electrónica al semiconductor es incorporar grupos ciano sobre estos espaciadores que pueden facilitar la modulación de los niveles de energía HOMO-LUMO del colorante, favoreciendo al grupo de anclaje para que realice una inyección más rica en electrones, tal como se ha puesto de manifiesto en estudios teóricos realizados con diversos complejos de rutenio.¹¹² En la *Figura 77* se representan las estructuras de complejos de Ru(II) con espaciadores conjugados y grupos ciano sobre el ligando de anclaje. En este estudio se concluye que el orbital LUMO se distribuye con mayor intensidad sobre ligandos de anclaje portadores de dobles enlaces, con un incremento adicional si además en el ligando hay un grupo ciano.

¹¹² P. Guo, R. Ma, L. Guo, L. Yang, J. Liu, X. Zhang, X. Pan, S. Dai, *Journal of Molecular Graphics and Modelling* **2010**, 29, 498.

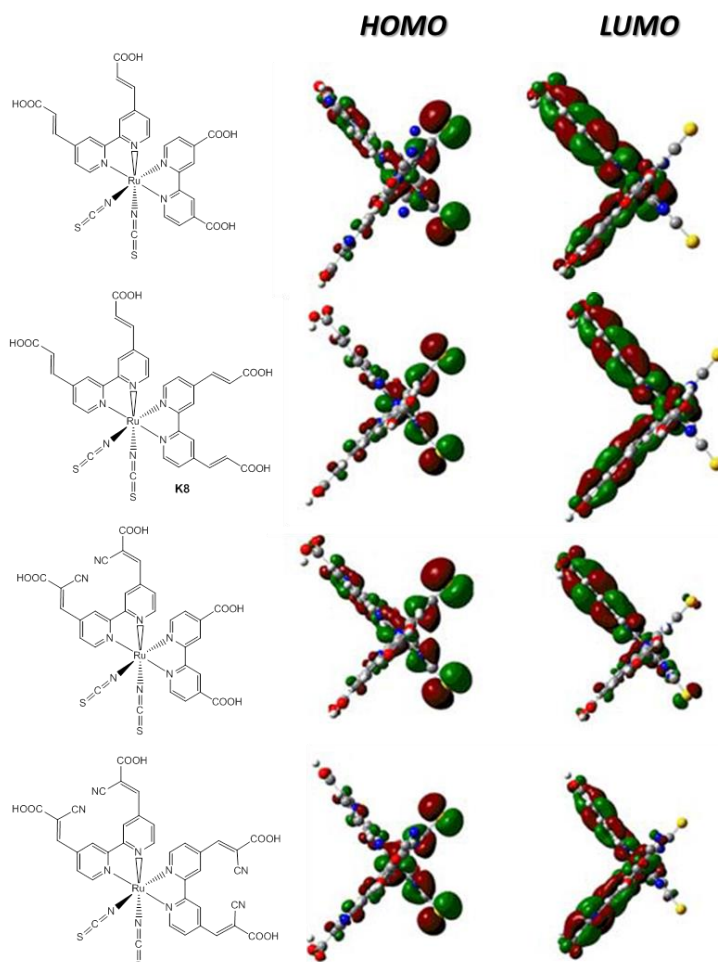


Figura 77. Estructura molecular y distribuciones HOMO-LUMO del complejo **K8** y análogos.

También se ha determinado que en presencia de espaciadores conjugados que proporcionen mayor separación entre el ligando y el grupo de anclaje, como el grupo fenileno-etinileno, provocan que el orbital LUMO se localice preferentemente sobre el grupo de anclaje de tipo ácido cianoacrílico, en lugar de distribuirse a lo largo de todo el ligando como ocurre con el grupo de anclaje de tipo ácido carboxílico que se muestra en la *Figura 78*.¹¹³

¹¹³ P. Persson, M. Knitter, E. Galoppini, *RSC Advances* **2012**, 2, 7868.

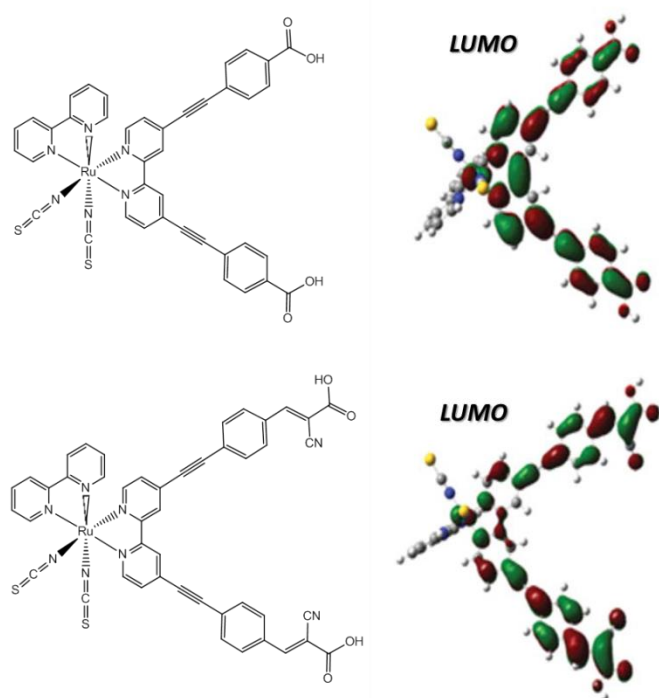


Figura 78. Estructura molecular y distribución LUMO de complejos de Ru(II) con grupos feniletinileno.

3.2 Antecedentes

Espaciadores en Ftalocianinas

En nuestro grupo de investigación se han desarrollado colorantes del tipo ftalocianina con diversos grupos de anclaje entre ellos derivados con grupos vinilo (*Figura 79*).¹¹⁴

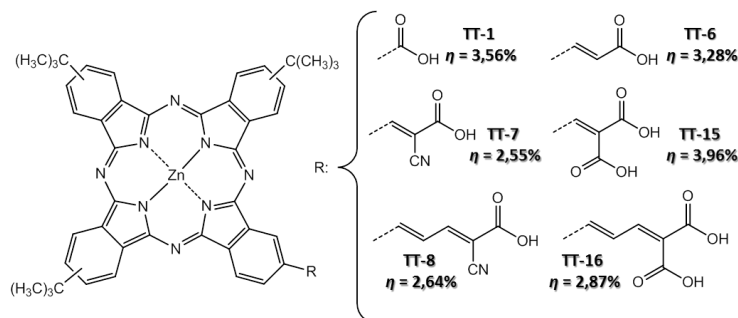


Figura 79. Estructura de ftalocianinas con diferentes espaciadores.

Tomando como referencia **TT1**, el derivado **TT15** es el que ha proporcionado una mayor eficiencia global de conversión, la presencia de dos grupos carboxilo junto con el grupo vinileno facilita la inyección electrónica de manera más eficiente que los demás derivados. Se ha determinado también que el aumento de longitud del espaciador disminuye la eficiencia del dispositivo, comparando los valores de **TT15** y **TT16**.

Así mismo, se han estudiado sistemas ftalocianínicos con grupos de anclaje portadores de espaciadores de tipo etinileno (*Figura 80*). En este trabajo se tuvo en cuenta también, la incorporación de sustituyentes muy voluminosos en la periferia del macrociclo para minimizar los problemas de la agregación. Se ha concluido que el grupo de anclaje carboxi-etinileno, en el que concurren conjugación y rigidez, presenta una gran efectividad en el rendimiento del dispositivo, especialmente cuando disminuye la agregación del colorante sobre la superficie del semiconductor, presentando uno de los mejores valores de eficiencia de conversión para células solares basadas en ftalocianinas.¹¹⁵

¹¹⁴ M. García-Iglesias, J.-J. Cid, J.-H. Yum, A. Forneli, P. Vázquez, Md. K. Nazeeruddin, E. Palomares, M. Grätzel, T. Torres, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 189.

¹¹⁵ M.-E. Ragoussi, J.-J. Cid, J.-H. Yum, G. de la Torre, D. Di Censo, M. Grätzel, Md. K. Nazeeruddin, T. Torres, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 4375.

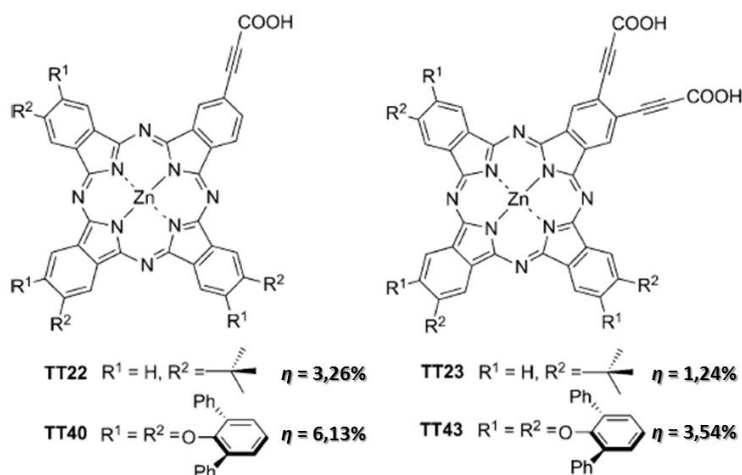


Figura 80. Estructura de ftalocianinas con ácidos propargílicos.

Espaciadores en Complejos de Rutenio

Uno de los colorantes más utilizados, debido a su elevada eficiencia en DSSC, ha sido el *black dye* o **pigmento negro**. Con el fin de aumentar las eficiencias de conversión se han incorporado diversidad de espaciadores en sus grupos de anclaje.²⁹ En la *Figura 81* se muestran una serie de complejos con espaciadores fenileno-etinileno, en este estudio se ha determinado que el aumento de la longitud del espaciador facilita la agregación del colorante en la superficie del óxido inorgánico, que podría dar lugar a una disminución de la eficiencia en estos complejos de Ru(II).¹¹⁶

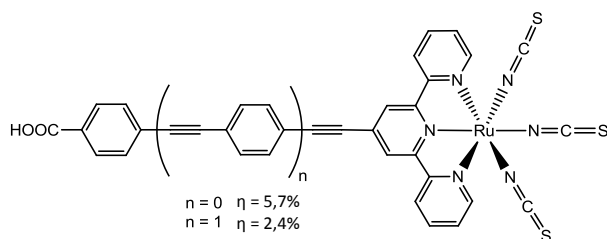


Figura 81. Estructura de los complejos terpiridina con espaciadores.

En complejos de Ru(II) como **N3** o **Z907**, los espaciadores que se han estudiado hasta el momento han sido de tipo vinileno y fenileno-vinileno. Los complejos en los que aparecen espaciadores de tipo vinileno han sido **K8**, derivado del **N3**, y **K9**,

¹¹⁶ T. Funaki, M. Yanagida, N. Onozawa-Komatsuzaki, Y. Kawanishi, K. Kasuga, H. Sugihara, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2009**, 93, 729.

derivado del **Z907**, (Figura 82).¹¹⁷ El compuesto **K8** ha dado lugar a una eficiencia de conversión ligeramente superior que **K9**. La presencia de cadenas hidrófobas en uno de los ligandos de **K9** promueve la disminución del efecto de desorción y minimiza la recombinación entre el electrolito y el semiconductor, por lo que podría favorecer, como se ha discutido anteriormente, la eficiencia del colorante para el dispositivo DSSC.

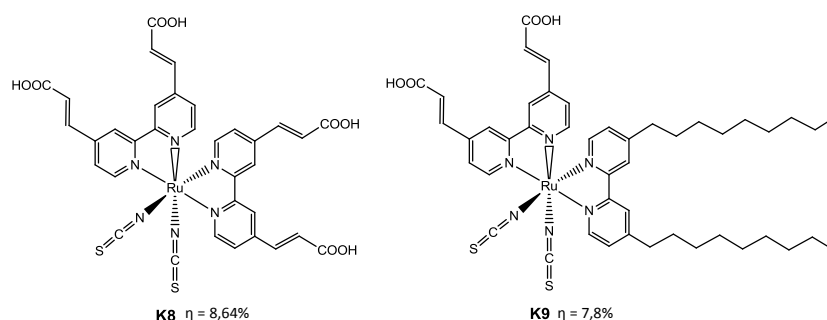


Figura 82. Estructura de los complejos de rutenio **K8** y **K9**.

Así también, se ha utilizado como espaciado el grupo fenileno-vinileno como en el complejo **K23** derivado del **Z907** (Figura 83).¹¹⁸ La extensión de la conjugación en el ligando de anclaje ha llevado a un aumento del coeficiente de extinción molar y a un desplazamiento batocrómico del espectro de absorción, que ha generado un incremento de la eficiencia de conversión respecto de los complejos **Z907** y **K9**.

¹¹⁷ a) C. Klein, Md. K. Nazeeruddin, P. Liska, D. Di Censo, N. Hirata, E. Palomares, J. R. Durrant, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 178. b) Md. K. Nazeeruddin, C. Klein, P. Liska, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1460.

¹¹⁸ S.-R. Jang, J.-H. Yum, C. Klein, K.-J. Kim, P. Wagner, D. Officer, M. Grätzel, Md. K. Nazeeruddin, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 1998.

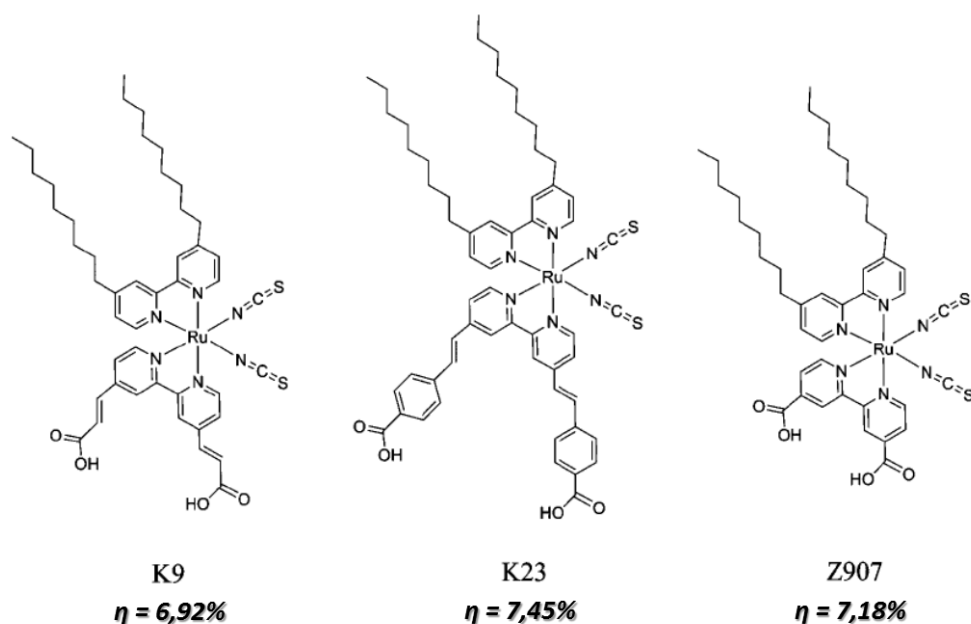


Figura 83. Estructura de los complejos de rutenio **K9**, **K23** y **Z907**.

Más recientemente se han desarrollado nuevos complejos de Ru(II) portadores de grupos tienileno como espaciadores en el ligando de anclaje (Figura 84).¹¹⁹ La introducción de estos grupos aumenta la absorción de los colorantes a zonas del rojo debido a que bajan los niveles energéticos del LUMO del sensibilizador, además la extensión de la conjugación en el ligando de anclaje incrementa los valores de los coeficientes de absorción molar, por ello conducen a eficiencias superiores en los dispositivos DSSC.

¹¹⁹ a) A. Mishra, N. Pootrakulchote, M. K. R. Fischer, C. Klein, Md. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, P. Bäuerle, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2009**, 7146. b) A. Mishra, N. Pootrakulchote, M. Wang, S.-J. Moon, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. Bäuerle, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 963.

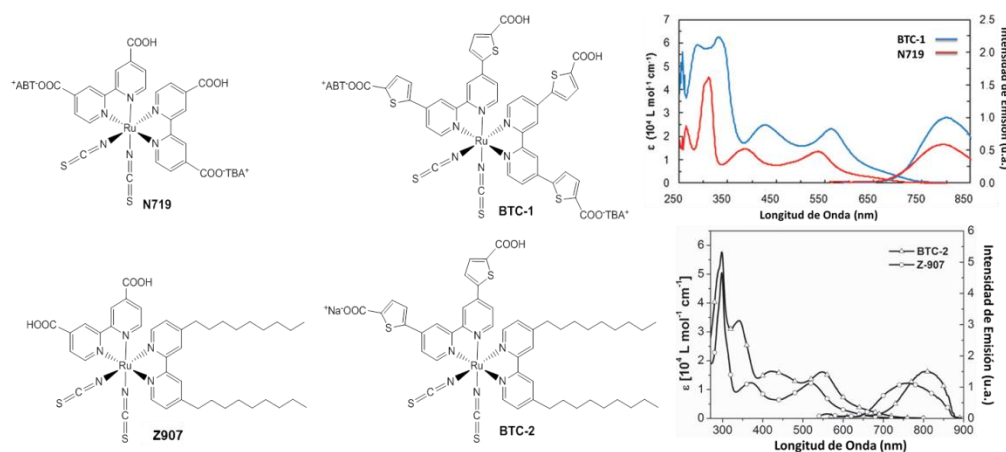


Figura 84. Estructura y espectros de absorción de los complejos de rutenio **N719**, **BTC-1**, **Z907** y **BTC-2**

El colorante **BTC1** (complejo homoléptico) derivado del **N719** ha mostrado una eficiencia de conversión referible a la presentada por su precursor en las mismas condiciones de trabajo, mientras que el colorante **BTC2** (complejo heteroléptico) derivado del **Z907**, ha alcanzado eficiencias del 9,1%.

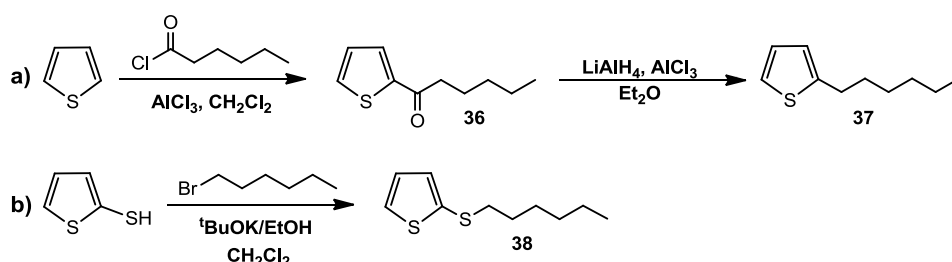
3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Síntesis de ligandos bipyridínicos secundarios

Se han preparado cuatro ligandos bipyridínicos secundarios descritos en la bibliografía, componentes de los complejos de rutenio **C101**,^{120a,b} **C106**^{120c} **CYC-B1**^{120d} y **CYC-B11**^{120e}. Para la obtención de estos ligandos se han sintetizado previamente los correspondientes derivados de tiofeno.

Derivados de tiofeno

La preparación de los derivados de tiofeno **37** y **38** se llevó a cabo siguiendo las rutas sintéticas a)^{120b} y b)¹²¹ que se muestran en el *Esquema 13*.



Esquema 13. Síntesis de los monómeros de tiofeno 37 y 38.

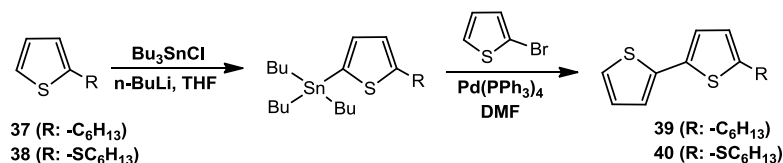
El 2-hexiltiofeno (**37**) se sintetizó mediante reacción de acilación de Friedel-Crafts del tiofeno dando el compuesto **36**, seguido de una reducción con LiAlH_4 , con un rendimiento global del 52%. El compuesto **38** se preparó utilizando una ruta diferente a la descrita en la síntesis del complejo **C106**, mediante una S-alquilación del 2-tiofenotiol en presencia de *tert*-butóxido potásico con un rendimiento del 60%.

La síntesis de los bitiofenos **39** y **40** se realizó según el *Esquema 14*. Por reacción de los alquilderivados anteriores con cloruro de tributilestaño se obtuvieron los correspondientes tributilestannanos derivados, a continuación un acoplamiento de

¹²⁰ a) Y. Cao, Y. Bai, Q. Yu, Y. Cheng, S. Liu, D. Shi, F. Gao, P. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6290. b) F. Gao, Y. Wang, D. Shi, J. Zhang, M. Wang, X. Jing, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10720. c) C. Y. Chen, M. Wang, J. Y. Li, N. Pootrakulchote, L. Alibabaei, C. Ngoc-Le, J. D. Decoppet, J. H. Tsai, C. Grätzel, C. G. Wu, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *AcsNano* **2009**, *3*, 3103. d) C. Y. Chen, S. J. Wu, C. G. Wu, J. G. Chen, K. C. Ho, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5822. e) M. Wang, J. Liu, N. Cevey-Haa, S. J. Moona, P. Liskaa, R. Humphry-Bakera, J. E. Mosera, C. Grätzel, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Nano Today* **2010**, *5*, 16.

¹²¹ G. Sotgiu, M. Zambianchi, G. Barbarella, C. Botta, *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 2245.

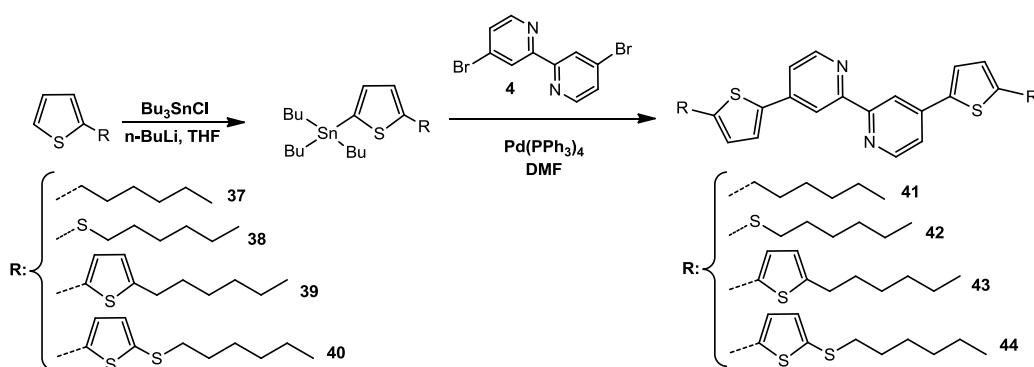
Stille con el 2-bromotiofeno utilizando $\text{Pd(PPh}_3)_4$ como catalizador dio lugar a los derivados **39** y **40**, con rendimientos del 79% y 44%, respectivamente.¹²⁰



Esquema 14. Síntesis de los bitiofeno **39** y **40**.

Ligandos bipyridínicos

La ruta sintética que permitió obtener los ligandos bipyridínicos funcionalizados con los derivados de tiofeno anteriores se representa en el Esquema 15.



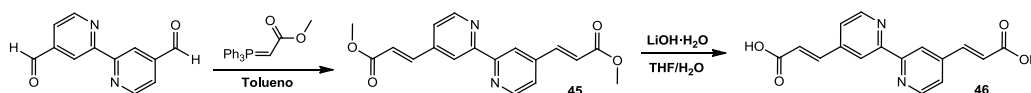
Esquema 15. Síntesis de los ligandos bipyridínicos secundarios **41**, **42**, **43** y **44**.

La preparación de estos ligandos bipyridínicos se realizó mediante un doble acoplamiento cruzado en presencia de un catalizador de paladio con 4,4'-dibromo-2,2'-bipyridina (**4**), sintetizada previamente (ver capítulo 1), y los tributilestannanos derivados del tiofeno **37-40**. Los ligandos funcionalizados **41-44** se purificaron por precipitación con mezclas CHCl_3 /hexano y CHCl_3 /metanol en frío, obteniéndose con rendimientos globales de 70%, 42%, 34% y 38%, respectivamente. Los ligandos secundarios se identificaron por espectroscopía de ^1H -RMN.¹²⁰

3.3.2 Síntesis y caracterización de ligandos bipyridínicos con espaciadores en los grupos de anclaje

Ligando bipyridínico con grupos de anclaje de tipo carboxivinileno

En la síntesis del ligando bipyridínico **46** se ha seguido el método descrito para la preparación del complejo **K8**, según se indica en el *Esquema 16*.¹²²



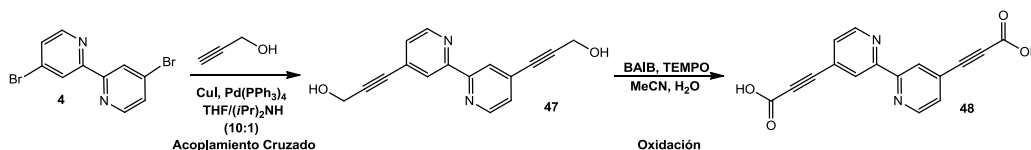
Esquema 16. Síntesis del ligando bipyridínico con grupos carboxivinileno 46.

Se partió del compuesto 4,4'-diformal-2,2'-bipiridina que por reacción de Wittig con metoxycarbonilmetilentrifenilfosforano dio lugar al compuesto **45** con un rendimiento del 66%. Una posterior hidrólisis básica del éster **45** con hidróxido de litio en THF, seguido de tratamiento con ácido clorhídrico 1,0M condujo al ligando bipyridínico **46** con un rendimiento del 76%.

Los datos espectroscópicos de ¹H-RMN de compuestos **45** y **46** confirmaron su formación, obteniéndose los mismos resultados que los publicados en la bibliografía.¹²²

Síntesis del ligando bipyridínico con grupos de anclaje de tipo carboxietinileno

Para la obtención del ligando bipyridínico **48**, con un grupo etinilo como espaciador, se planteó una ruta sintética en dos etapas como se muestra en el *Esquema 17*.



Esquema 17. Síntesis del ligando bipyridínico con grupos carboxietinileno.

¹²² C. Klein, Md. K. Nazeeruddin, P. Liska, D. Di Censo, N. Hirata, E. Palomares, J. R. Durrant, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 178.

Un acoplamiento de Sonogashira a partir de 4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina (**4**) y alcohol propargílico fue la vía seguida para la preparación del compuesto **47**. En esta reacción se probaron diferentes condiciones experimentales, se varió el catalizador, el disolvente, la temperatura y el tiempo de reacción, tal como se encuentra recogido en la *Tabla 8*.

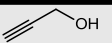
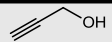
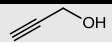
Método 1 (T. Amb, 48h)		Equivalentes
Reactivo		6
Catalizadores	Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	0,2/0,4
	CuI	0,4/0,8
Disolventes	THF/Et ₃ N	10:1/5:1
Método 2 (T ^a : 100 °C, 24h)		Equivalentes
Reactivo		6
Catalizadores	Pd(PPh ₃) ₄	0,4
	CuI	0,8
Disolventes	DMF/Et ₃ N	5:1
Método 3 (T ^a : 70 °C, 5h)		Equivalentes
Reactivo		5
Catalizadores	Pd(PPh ₃) ₄	0,05
	CuI	0,1
Disolventes	THF/Diisopropilamina	10:1

Tabla 8. Resumen de distintas condiciones experimentales utilizadas para la obtención del compuesto 47.

En el **método 1** se utilizó como catalizador dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio y CuI como co-catalizador, como base Et₃N y THF como disolvente. El resultado condujo a una mezcla de productos que no se pudieron identificar. Con el **método 2**, en el que se cambió el catalizador de Pd y el disolvente, sólo se obtuvo el derivado de mono-acoplamiento. Sin embargo, aunque se aumentó el número de equivalentes no proporcionó los resultados buscados.

Finalmente, las condiciones del **método 3** permitieron la obtención del dihidroxiderivado **47** con un rendimiento del 64%.¹²³ En esta síntesis se tuvo especial cuidado en el tratamiento del crudo de reacción una vez terminada la reacción, la utilización de agua provocaba una disminución en el rendimiento hasta un 15%. Por ello, una vez enfriada la mezcla, se adicionó una disolución saturada de KCN para desplazar los posibles complejos que se hubieran podido formar entre los nitrógenos

¹²³ M. A. Houghton, A. Bilyk, M. M. Harding, P. Turner, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 15, 2725.

de la bipyridina y los metales de los catalizadores. El compuesto **47** se purificó por cromatográfica en columna [SiO_2 , $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{Et}_3\text{N}$ (9:1:0,4)].

En la segunda etapa se intentó la oxidación del compuesto **47** para obtener el dialdehído precursor del ácido **48**, se probaron una serie de reactivos oxidantes suaves como se describe en la *Tabla 9*.

Inicialmente, siguiendo un método previamente descrito en nuestro grupo de investigación¹²⁴ (**método 1**), se utilizó como oxidante un peryodinano (IBX) en DMSO que condujo al diformilderivado aunque con bajos rendimientos. La descomposición del reactivo IBX a temperatura ambiente da lugar a una continua adición de equivalentes en el transcurso de la reacción para poder asegurar una oxidación completa. Además, la utilización de disolventes poco volátiles dificultó el tratamiento de la reacción que da lugar a una disminución del rendimiento.

Método 1 (T. Amb, 24h)		Equivalentes
Reactivo	IBX	4/6/8
Disolventes	DMSO	-----
Método 2 (T. Amb, 48h)		Equivalentes
Reactivo	PCC	6
Disolventes	THF/DCM	1:1
Método 3 (T. Amb, 48h)		Equivalentes
Reactivo	BAIB	3
	TEMPO	0,3
Disolventes	CHCl_3	-----

Tabla 9. Resumen de los distintas condiciones de oxidación utilizados para la síntesis del diformilderivado.

A continuación, según el **método 2**, se intentó la reacción con agentes oxidantes un poco más estables a temperatura ambiente y que permitieran el uso de disolventes orgánicos más volátiles. La utilización de clorocromato de piridinio (PCC) en una mezcla de disolventes orgánicos [$\text{THF}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1)] sólo dio lugar a productos de descomposición. Después se probó con un método de oxidación vía radicalica (**método 3**) que, aunque por TLC parecía que se formaba el dialdehído, no se obtuvo ningún resultado positivo.

¹²⁴ J.-J. Cid, J.-H. Yum, S.-R. Jang, Md. K. Nazeeruddin, E. Martínez-Ferrero, E. Palomares, J. Ko, M. Grätzel, T. Torres, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8358

Finalmente, se optó por un método de oxidación de una sola etapa que permitió transformar directamente los grupos hidroxilo en grupos carboxilo sin necesidad de obtener el diformil derivado intermedio,¹²⁵ similar al **método 3**, utilizando como disolvente una mezcla de acetonitrilo/H₂O. Este método, utilizado en la oxidación de polietilenglicoles, debe realizarse a temperatura ambiente. Así, después de completada la reacción, el disolvente se eliminó a vacío sin calefacción, realizándose una posterior purificación por precipitación en la mínima cantidad de EtOH con diisopropiléter que permitió la obtención del ligando **48** (rendimiento del 60%).

Caracterización del ligando bipiridínico con grupos de anclaje de tipo carboxietinileno

Los productos de reacción de esta secuencia sintética se caracterizaron utilizando las diferentes técnicas espectroscópicas ¹H-RMN, ¹³C-RMN, espectrometría de masas (FAB y masa exacta de alta resolución).

En la *Figura 85* se muestran los espectros ¹H-RMN, realizados en DMSO-*d*₆, de los ligandos **47** y **48** además del espectro del dialdehído intermedio.

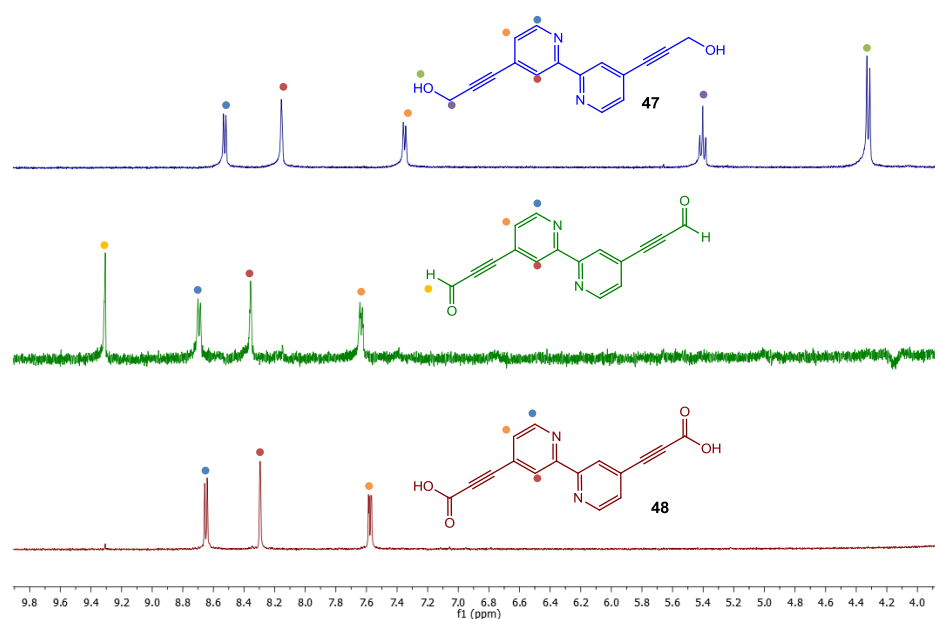


Figura 85. Espectros de ¹H-RMN en DMSO-*d*₆ de **47**, **48** y del dialdehído intermedio.

¹²⁵ C. Masson, D. Scherman, M. Bessodes, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2001**, 39, 4022.

En los tres casos se pueden observar las señales características de los protones de las bipyridinas que aparecen bien diferenciadas entre 8,7 - 7,5 ppm. El espectro del compuesto **47** presenta también, las señales del grupo hidroxilo y las del grupo metileno unido al mismo a 5,4 y 4,3 ppm, respectivamente. Por otra parte, el espectro del dialdehído intermedio muestra el protón característico del grupo carbonilo en torno a 9,3 ppm que no se observa en el espectro de **48**.

En el espectro de ^{13}C -RMN (Figura 86) del ligando bipyridínico **48** se observa la señal del carbono del grupo carboxilo a 154,7 ppm. En la zona aromática se pueden apreciar las señales de los carbonos de los anillos de piridina, los carbonos sustituidos (C_2 y C_4) aparecen a desplazamientos más elevados 153,6 y 150,3 ppm, y los carbonos sin sustituir (C_3 , C_5 y C_6) se muestran a 128,6, 126,6 ppm y 122,6 ppm. Finalmente, los carbonos del triple enlace se observan a 85,2 y 80,6 ppm.

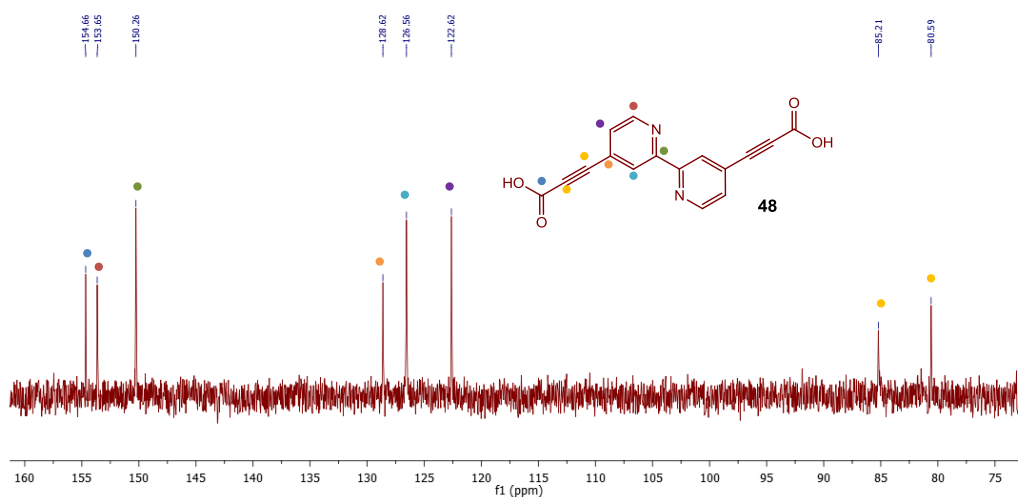
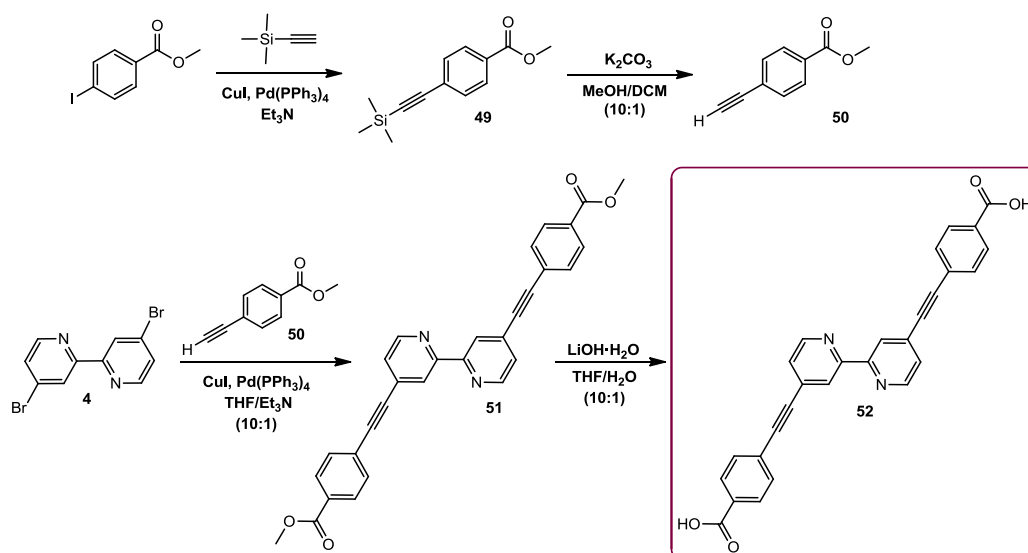


Figura 86. Espectro de ^{13}C -RMN en DMSO-d_6 del ligando bipyridínico **48**.

La espectrometría de masas corrobora la obtención del ligando bipyridínico **48** con la presencia del pico $[\text{M}+\text{H}]^+$ 293 m/z .

Síntesis del ligando biperidínico con grupos de anclaje de tipo carboxi-*p*-fenilenoetnileno

La ruta sintética seguida para la preparación del ligando **52** se muestra en el Esquema 18.



Esquema 18. Síntesis del ligando biperidínico **52**

A partir de 4-yodobenzoato de metilo por acoplamiento cruzado con trimetilsililacetileno se obtuvo el derivado **49** con un 90% de rendimiento después de purificación por cromatografía en columna [SiO_2 y hexano/ AcOEt (9:1)]. La eliminación posterior del grupo protector trimetilsililo por tratamiento con carbonato potásico en diclorometano/metanol (10:1) a temperatura ambiente condujo al compuesto **50**, que tras separación cromatográfica utilizando como eluyente una mezcla de hexano/ AcOEt (10:1) dio un rendimiento del 98%.¹²⁶

Posteriormente, se realizó una doble reacción de Sonogashira entre 4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina (**4**) y 4-etinilbenzoato de metilo (**50**) obteniéndose la biperidina **51** con un rendimiento del 68% después de purificar por cromatografía en columna [SiO_2] utilizando gradiente de polaridades [hexano/ CHCl_3 (1:1), CHCl_3 y CHCl_3 /metanol (15:1) con 1% de Et_3N]. Fue muy importante controlar el número de equivalentes de

¹²⁶ M. G. Vivas, D. L. Silva, L. De Boni, Y. Bretonniere, C. Andraud, F. Laibe-Darbour, J.-C. Mulatier, R. Zaleśny, W. Bartkowiak, S. Canuto, C. R. Mendonca, *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116, 14677.

compuesto **50** debido a la facilidad que presentó para dar reacción de homoacoplamiento.

Finalmente, se realizó la hidrólisis del éster de manera análoga al caso anterior en la obtención del ligando bipyridínico **46**, se trató con LiOH acuoso en THF a reflujo durante 5 horas, seguido de acidificación con HCl 1M, dando el compuesto **52** con un 78% de rendimiento.

Caracterización del ligando bipyridínico con grupos de anclaje de tipo carboxi-*p*-fenilenoetnileno

En esta secuencia se caracterizaron los compuestos **51** y **52** mediante las técnicas espectroscópicas habituales.

Las Figuras 87 y 88 muestran, respectivamente, los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del compuesto **51** en CDCl_3 .

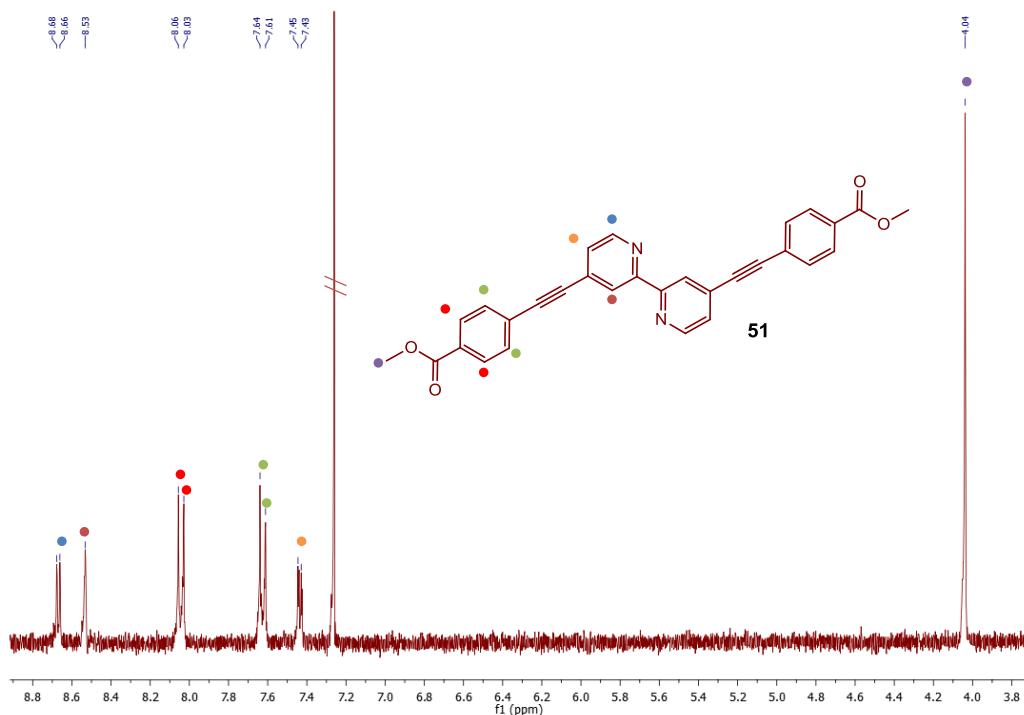


Figura 87. Espectro de ^1H -RMN en CDCl_3 del compuesto **51**

En el espectro de ^1H -RMN se observan las señales de los protones de los anillos de bipyridina a 8,7, 8,5 y 7,4 ppm y las señales de los protones del grupo fenilo cercanos al grupo éster a 8,0 ppm, debido al desapantallamiento que este grupo

genera y a 7,6 ppm para los protones próximos al triple enlace. Además, a 4,0 ppm se observa la señal de los protones del metilo del grupo éster.

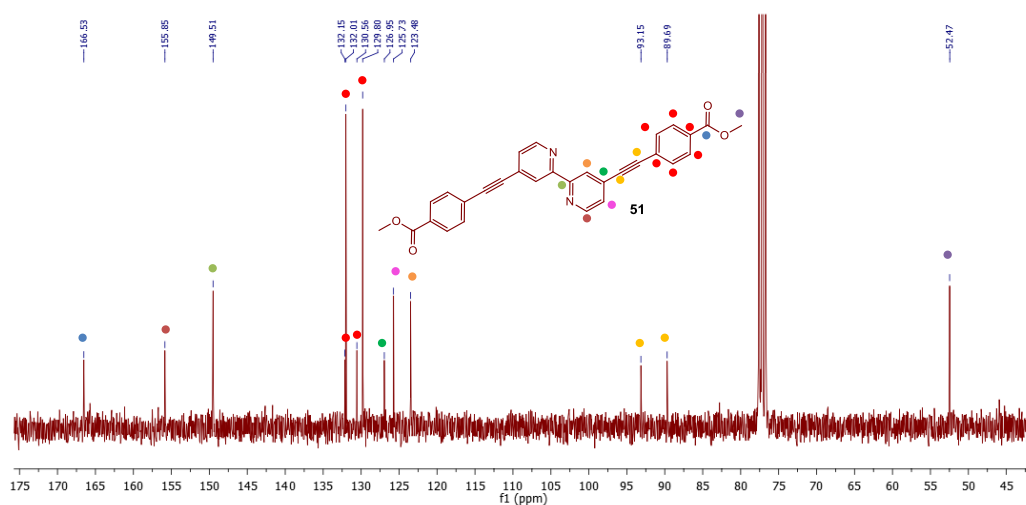


Figura 88. Espectro de ^{13}C -RMN en CDCl_3 del compuesto **51**

En el espectro de ^{13}C -RMN se aprecia a 166.5 ppm la señal del carbono del grupo éster, las señales debidas a los carbonos aromáticos aparecen entre 155,8 y 123,5 ppm, y las correspondientes a los carbonos del triple enlace a 93,1 y 89,7 ppm. Por último, el carbono del grupo metilo del éster se muestra a 52,5 ppm.

En las Figuras 89 y 90 se recogen los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del compuesto **52** en $\text{DMSO}-d_6$, respectivamente.

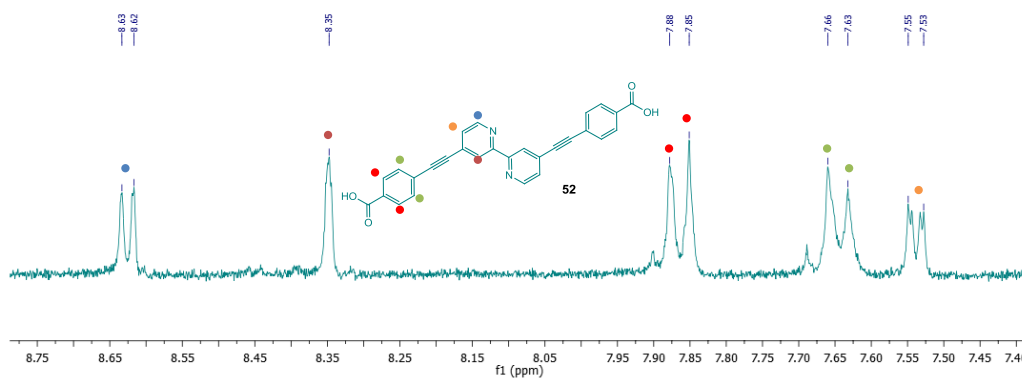


Figura 89. Espectro de ^1H -RMN en $\text{DMSO}-d_6$ del compuesto **52**

En ambos casos las señales de los protones o de los carbonos se observan, prácticamente, a los mismos valores que en los correspondientes espectros del diéster **51**, con la lógica excepción del metilo del grupo éster.

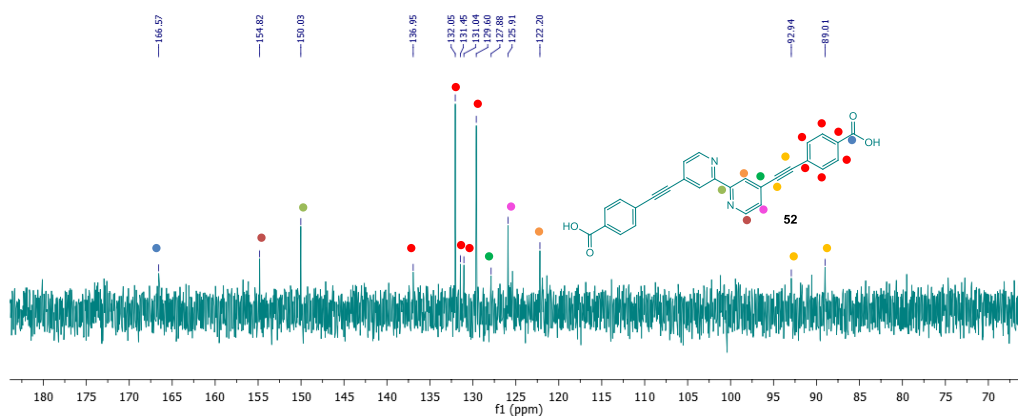
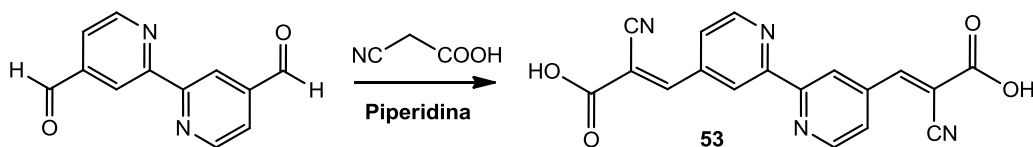


Figura 90. Espectro de ^{13}C -RMN en DMSO-d_6 del compuesto **52**

Síntesis del ligando bipiridínico con grupos de anclaje de tipo carboxi- α -cianovinileno

Para la preparación de este nuevo ligando bipiridínico portador de un grupo cianovinileno como espaciador se probaron dos métodos sintéticos, en primer lugar se abordó la síntesis siguiendo una reacción de Knoevenagel como se muestra en el Esquema 19.



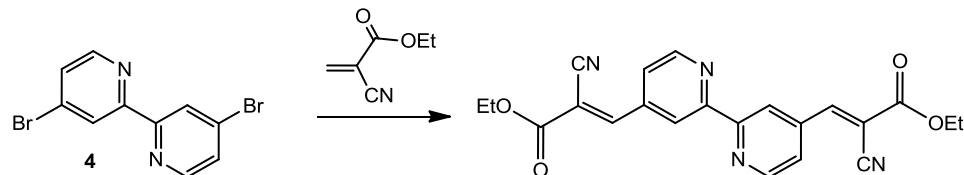
Esquema 19. Síntesis del ligando bipiridínico **53**.

Se buscaron las condiciones experimentales adecuadas para su obtención (Tabla 10). Se realizaron diferentes modificaciones sobre las condiciones estándar de la reacción de Knoevenagel, se varió el número de equivalentes de los dos reactivos (4,4'-diformil-2,2'-bipiridina y ácido cianoacético), de la base (piperidina), se cambió el disolvente, la temperatura de reacción, el tiempo y el modo de adición. En ninguna de las pruebas realizadas se llegó al ligando buscado.

Nº de Prueba (X)	Eq. Bpy	Eq. Ciano acético	Eq. Piperidina	Disolvente	Temperatura	Tiempo	Modo de Adición
1	50mg 1eq	120mg 6,0eq	0,186ml 8,0eq	CHCl ₃	Reflujo	4 horas	1.-Bpy + Disolv + Base 2.-Acido
2	50mg 1eq	120mg 6,0eq	0,280ml 12,0eq	CH ₃ CN	Reflujo	Overnight	1.-Bpy + Disolv + Base 2.-Acido
3	50mg 1eq	200mg 10,0eq	0,280ml 12,0eq	CH ₃ CN	Reflujo	48 horas	1.-Bpy + Disolv + Base 2.-Acido
4	50mg 1eq	200mg 10,0eq	0,280ml 12,0eq	CHCl ₃	Reflujo	48 horas	1.-Bpy + Disolv + Base 2.-Acido
5	50mg 1eq	100mg 5,0eq	0,140ml 6,0eq	CHCl ₃	Reflujo	24 horas	1.-Ácido + Disolv + Base 2.-Bpy
6	50mg 1eq	42mg 2,1eq	[0,070 + 0,070]ml 6,0eq	CH ₃ OH	Reflujo	48 horas	1.-Ácido + Disolv + Base 2.-Bpy
7	50mg 1eq	42mg 2,1eq	[0,070 + 0,070]ml 6,0eq	DMF	90°C	48 horas	1.-Ácido + Disolv + Base 2.-Bpy

Tabla 10. Resumen de las distintas pruebas realizadas en la reacción de Knoevenagel

Se intentó un segundo método de síntesis para el ligando **53**, utilizando una reacción de Heck a partir del compuesto **4** y 2-cianoacrilato de etilo, en distintas condiciones (Tabla 11) siguiendo el Esquema 20.¹²⁷



Esquema 20. Síntesis del 2,2'-bipiridina-4,4'-bis(2-cianoacrilato de etilo).

En este caso cabe destacar que las diferentes pruebas de reacción se realizaron en bolsa seca, bajo atmósfera de argón, debido a que el 2-cianoacrilato de etilo polimeriza al aire, incluso antes de proceder a su adición en el matraz de reacción. La forma de adición de los reactivos se llevó a cabo en un orden determinado para minimizar la polimerización, en primer lugar se preparó una disolución homogénea de la 4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina en DMF sobre la que se

¹²⁷ a) X. Huang, Y. Xu, Q. Miao, L. Zong, H. Hu, Y. Cheng, *Polymer* **2009**, 50, 2793. b) A. Ali, M. Hussain, I. Malik, A. Villinger, C. Fischer, P. Langer. *Helvetica Chimica Acta* **2010**, 93, 1764.

adicionó el catalizador de paladio. A continuación se añadió el cianoacrilato de etilo y por último la trietilamina, ya que su presencia en el medio de reacción, al agregar el acrilato, favorece la polimerización impidiendo la reacción.

Nº de Prueba (X)	Eq. Bpy	Eq. Cianoacrilato	Catalizador/ Eq. Catalizador	Disolvente	Temperatura	Tiempo
1	500mg 1eq	0,451ml 2,4eq	Pd(AcO) ₂ /PPh ₃ 3,6mg (0,01eq) 6,7mg (0,016eq)	DMF/Et ₃ N 3:1	Reflujo	24 horas
2	100mg 1eq	0,113ml 3,0eq	Pd(PPh ₃) ₄ 4,0mg (0,001eq)	DMF/Et ₃ N 100:1	60°C	Overnight
3	50mg 1eq	0,113ml 6,0eq	Pd(PPh ₃) ₄ 4,0mg (0,002eq)	DMF/Et ₃ N 100:1	80°C	48h

Tabla 11. Resumen de las distintas pruebas de la reacción de Heck.

Sin embargo, ninguno de los intentos realizados con este segundo método dio lugar al compuesto objetivo, en todos los casos se recuperó el producto de partida y se produjo polimerización del acrilato de etilo.

Finalmente, se optó de nuevo por la síntesis mediante reacción de Knoevenagel en condiciones más fuertes. En primer lugar, se utilizó como base acetato amónico en ácido acético y, en una segunda prueba, hidróxido potásico en etanol (Tabla 12).

Nº de Prueba (X)	Eq. Bpy	Eq. Ác Cianoacético	Base/ Eq. Base	Disolvente	Temperatura	Tiempo
1	50mg 1eq	100mg 5eq	NH ₄ AcO 109mg (6eq)	AcOH 5ml	50°C	24 horas
2	50mg 1eq	100mg 5eq	KOH 79mg (6eq)	EtOH 10ml	60°C	4 horas

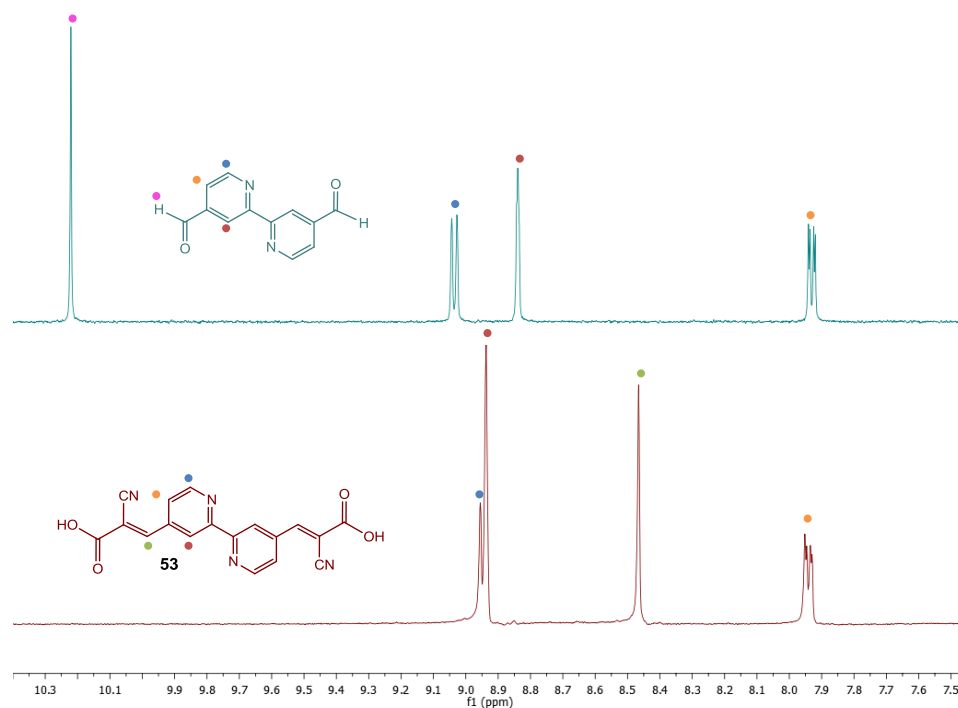
Tabla 12. Resumen de nuevos intentos realizados en la reacción de Knoevenagel

En ambos intentos se obtuvo el ligando bipyridínico **53**. Siguiendo el **método 1** no fue posible la purificación del crudo de reacción y no se pudo aislar el ligando puro. Con el **método 2**, una vez terminada la reacción, la mezcla se acidificó con HCl 1M acuoso obteniéndose un sólido que tras ser lavado varias veces con agua fría y éter dietílico proporcionó el compuesto **53** puro con un rendimiento del 42%.

Caracterización del ligando bipiridínico con grupos de anclaje de tipo carboxi- α -cianovinileno

Este ligando se caracterizó por espectroscopia de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN y por espectrometría de masas (FAB^+) y masa exacta de alta resolución.

En la *Figura 91* se comparan los espectros de ^1H -RMN en $\text{DMSO-}d_6$ del ligando **53** y el producto de partida, 4,4'-diformil-2,2'-bipiridina. En el espectro del compuesto **53** se puede apreciar como la señal del protón del grupo carbonilo del compuesto de partida, a 10,2 ppm, ha desaparecido. Por otra parte, los protones piridínicos H_6 y H_3 se han desplazado, quedando prácticamente solapados, pasando de 9,0 ppm a 8,96 ppm y de 8,8 ppm a 8,94 ppm, respectivamente, y el protón piridínico H_5 se observa prácticamente a igual desplazamiento químico (7,9 ppm). Se observa una nueva señal a 8,5 ppm, correspondiente al protón vinílico.



*Figura 91. Espectros de ^1H -RMN en $\text{DMSO-}d_6$ del ligando **53** frente al producto de partida*

El espectro de ^{13}C -RMN del compuesto **53** (*Figura 92*) muestra la señal del carbono del grupo carboxilo a 162,3 ppm, posteriormente, se pueden ver las señales de los carbonos piridínicos a 155,6, 150,6, 124,1, 120 y 115.2 ppm. Las señales de los

carbonos del grupo vinilo aparecen a 151,6 y 140,2 ppm, por último, la señal del carbono del grupo ciano se observa a 109,9 ppm.

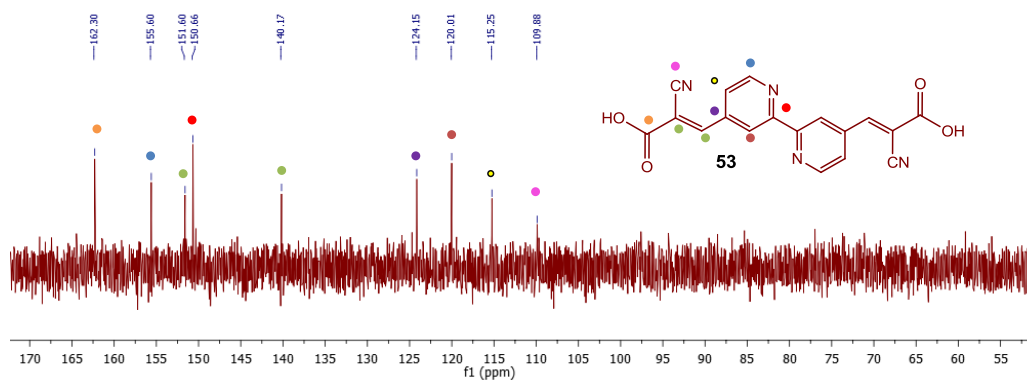
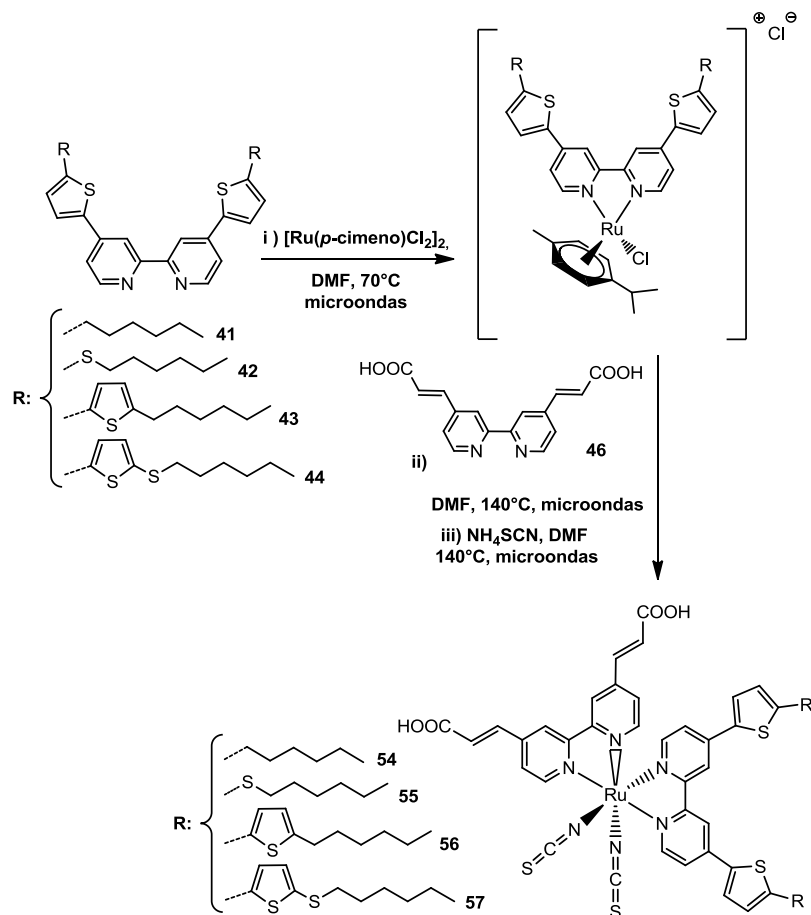


Figura 92. Espectros de ^{13}C -RMN en $\text{DMSO}-d_6$ del ligando **53**

3.3.3 Síntesis y caracterización de los complejos de rutenio(II)

Síntesis de los complejos de Ru(II) con grupos de anclaje de tipo carboxivinileno

Los complejos de rutenio se prepararon utilizando la misma metodología que para síntesis de los complejos sintetizados en los capítulos anteriores (*Esquema 21*).¹²⁸



Esquema 21. Síntesis de los complejos de Ru(II) 54 - 57.

La síntesis de estos compuestos se realizó siguiendo un procedimiento “one-pot” o en cascada en condiciones de radiación de microondas. Después de terminado el proceso se eliminó el disolvente (DMF), el crudo obtenido se lavó con agua ácida para eliminar el exceso de NH_4SCN y a continuación con éter dietílico para separar el

¹²⁸ K. Willinger, K. Fischer, R. Kisselev, M. Thelakkt, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 5364.

exceso de ligando de partida que no hubiera reaccionado. La purificación se realizó por cromatografía en columna de Sephadex™ usando como eluyente metanol. Después de separados cada uno de los complejos se acidificaron con una disolución de HNO₃ 0,01M en MeOH, y finalmente, después de la eliminación del disolvente, se lavaron con agua y éter dietílico, obteniéndose los complejos **54**, **55**, **56** y **57** con rendimientos del 26%, 40%, 34% y 45%, respectivamente..

Caracterización de los complejos de rutenio con grupos de anclaje de tipo carboxivinileno

Los complejos **54** – **57** se caracterizaron por espectroscopía UV-Vis y espectrometría de masas. Los espectros de ¹H-RMN que se obtuvieron presentaron una baja resolución de las señales debido a la naturaleza hidrófoba de los diferentes sistemas. En la *Figura 93* se ha recogido el correspondiente espectro de ¹H-RMN del complejo **55**.

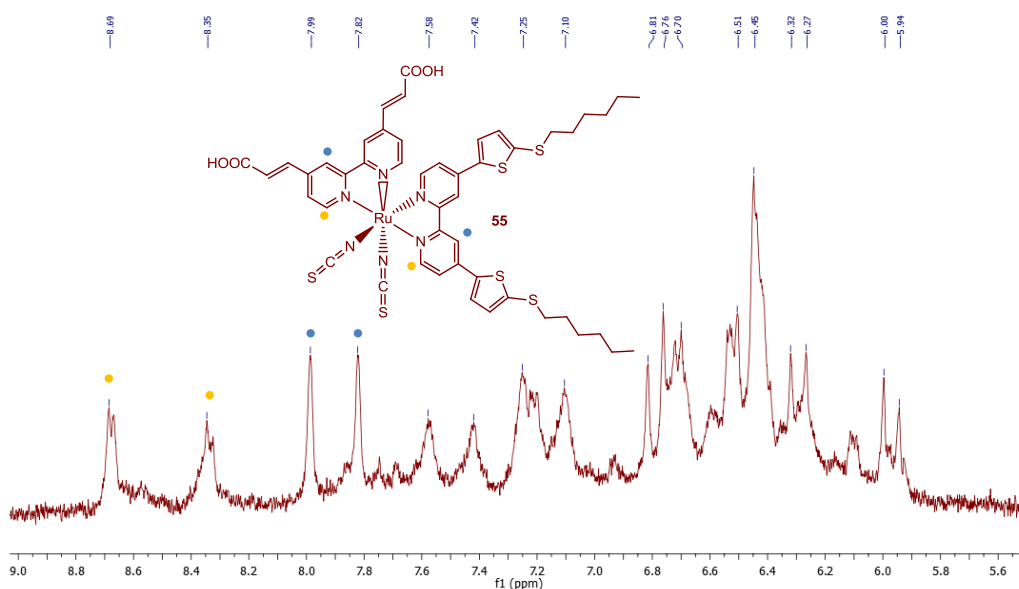


Figura 93. Espectro de ¹H-RMN en DMSO-d₆ del complejo **55**.

Los espectros de UV-Vis de los complejos **55** y **57** (*Figura 94*) muestran las bandas de absorción características de las transiciones metal-ligando, en torno a 420 y 540 nm. También, se observan las bandas de absorción debidas a las transiciones π - π^* de los anillos aromáticos a 250 y 320 nm, con intensidades ligeramente superiores

para el complejo **57** como consecuencia de la presencia en su estructura de dos anillos de tiofeno.

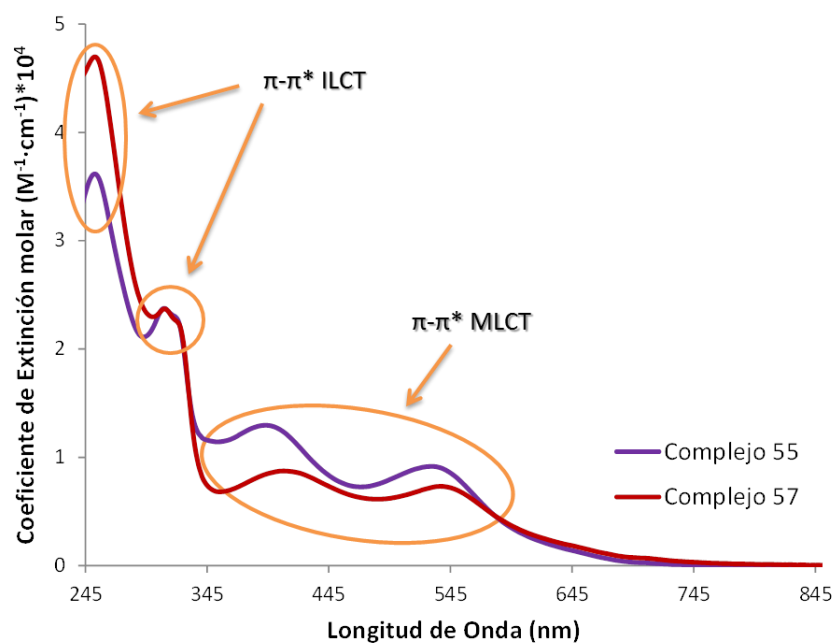


Figura 94. Espectros de UV-Vis de los complejos **55** y **57** en MeOH

Por espectrometría de masas se observó para cada uno de los cuatro complejos **54** - **57** un pico molecular único $[M-(NCS)]^+$, con distribuciones isotópicas idénticas a las teóricas (Figura 95).

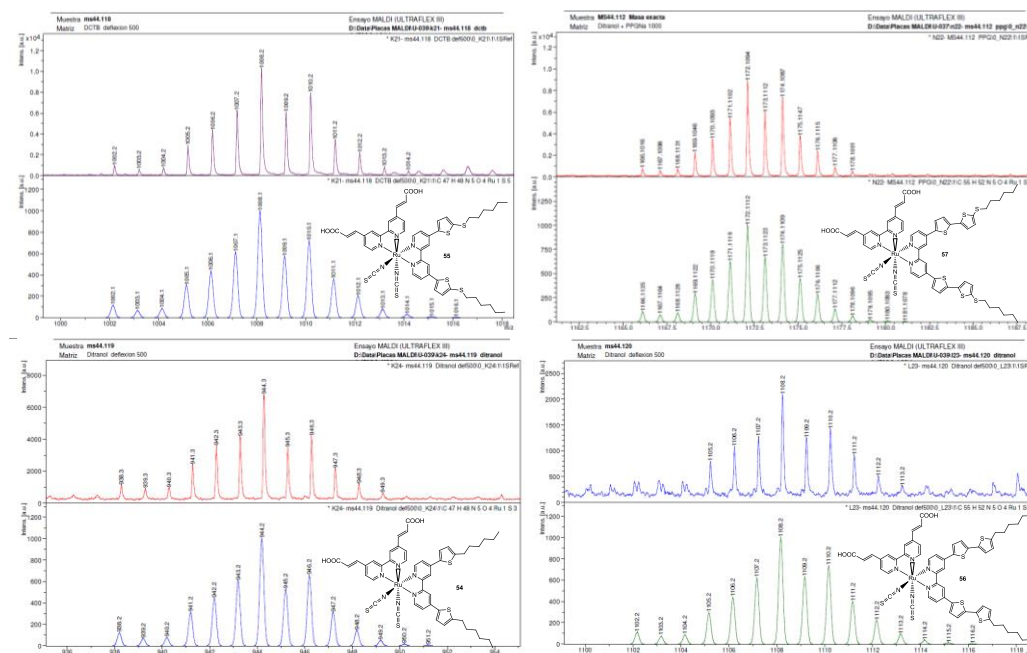
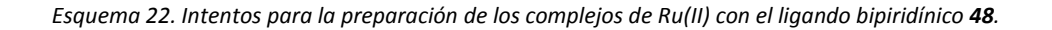


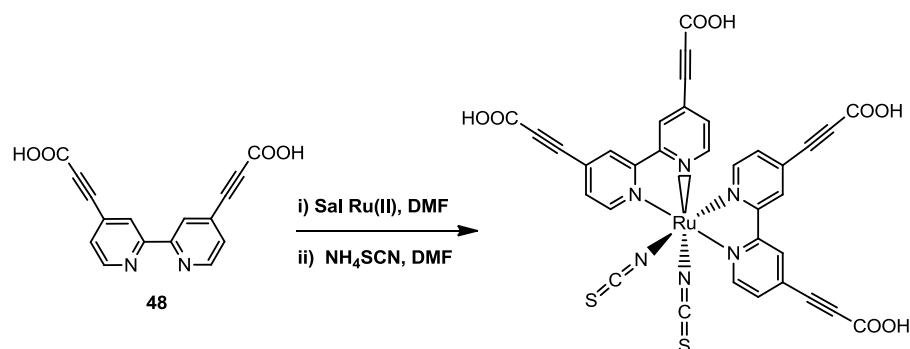
Figura 95. Distribuciones isotópicas calculadas y experimentales de los espectros de masas (MALDI-TOF) de los complejos **54**, **55**, **56** y **57**.

Complejos de rutenio(II) con grupos de anclaje tipo carboxietinileno

Para llevar a cabo la síntesis de los complejos de Ru(II) portadores de ácidos propargílicos, como grupos de anclaje, se utilizaron diferentes rutas sintéticas en varias condiciones sin obtener resultados favorables en ningún caso. Inicialmente, se siguió la misma metodología que para la preparación de complejos de Ru(II) **54** - **57** (Esquema 22), sin embargo, sólo se obtuvieron los complejos homolépticos basados en los diferentes ligandos secundarios **41** – **44**, tanto bajo condiciones de radiación de microondas, como por calefacción.



¹²⁹ J.-L. Wang, C. Wang, K. E. deKrafft, W. Lin, *ACS Catal.* **2012**, 2, 417.



Esquema 23. Ensayos sintéticos para la preparación del complejo de Ru(II) bishomoléptico derivado de **48**.

Está documentado que la utilización de $[\text{Ru}(p\text{-cimen})\text{Cl}_2]_2$ en presencia de compuestos con triples enlaces puede conducir a reacciones de metátesis, por ello, se cambió a otra sal de Ru(II) diferente de la que se había utilizado anteriormente en la síntesis de otros complejos de Ru(II).¹³⁰

Nº de Prueba (X)	Eq. Bpy	Sal de Rutenio/ Eq. Rutenio	Eq. NH_4SCN	Disolvente	Temperatura	Método
1	2,5eq	$[\text{Ru}(p\text{-cim})\text{Cl}_2]_2$ 0,5eq	25eq	DMF	i) 70°C ii) 140°C	Microondas
2	2,5eq	$[\text{Ru}(p\text{-cim})\text{Cl}_2]_2$ 0,5eq	25eq	DMF	100°C	Microondas
3	2,2eq	$\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ 1eq	25eq	DMF	i) 70°C ii) 140°C	Microondas
4	2,2eq	$\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ 1eq	25eq	DMF	100°C	Microondas
5	2,0eq	$[\text{Ru}(p\text{-cim})\text{Cl}_2]_2$ 0,5eq	20eq	DMF	i) 70°C ii) 140°C	Térmico

Tabla 13. Resumen de las distintas pruebas de complejación con **48**.

Sin embargo, ninguna de estas modificaciones condujo al complejo objetivo, por lo que finalmente se desistió de su preparación.

¹³⁰ a) C.-Y. Wu, M. Hu, Y. Liu, R.-J. Song, Y. Lei, B.-X. Tang, R.-J. Li, J.-H. Li, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3197. b) N. Saito, Y. Kohyama, Y. Tanaka, Y. Sato, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3754. c) F.-Y. Tsai, H.-W. Ma, S.-L. Huang, Y.-C. Lin, Y. Wang, Y.-H. Liu, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18: 3399.

3.4 Resumen y conclusiones

Con el fin de mejorar la recolección de luz de los complejos de Ru(II)-bipiridina conocidos como **K8** y **K9**, portadores de espaciadores de tipo vinileno en los ligandos bipiridínicos de anclaje, se han preparado cuatro nuevos complejos **54** - **57** referibles a ellos, en los que se mantiene el mismo espaciador en los ligandos de anclaje y como ligandos secundarios se han utilizado los presentados por los complejos de Ru(II)-bipiridina que mejores eficiencias han mostrado en DSSC, los colorantes **C101**, **C106**, **CYC-B1** y **CYC-B11**. Actualmente se están realizando los estudios fotovoltaicos de los complejos **54** - **57**.

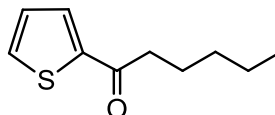
En el mismo contexto, se han sintetizado tres nuevos ligandos bipiridínicos con diferentes espaciadores entre los anillos de bipiridina y los grupos carboxilo de anclaje como los grupos etinileno, *p*-fenilenoetinileno y α -cianovinileno. La síntesis del ligando bipiridina con un grupo carboxietinileno **48** se realizó a partir de una doble reacción de acoplamiento cruzado catalizada por paladio entre 4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina y alcohol propargílico, y posterior oxidación radicalaria al doble ácido carboxílico. En la preparación del segundo ligando **52** se siguió una estrategia muy similar, con 4-etinilbenzoato de metilo como segundo reactivo para la reacción de acoplamiento, seguida de hidrólisis del éster. Y el ligando **53** se obtuvo vía reacción de Knoevenagel con 4,4'-diformal-2,2'-bipiridina y ácido cianoacético.

Con ninguno de los tres nuevos ligandos bipiridínicos portadores de diferentes espaciadores se han podido obtener los complejos de Ru(II) correspondientes, ni por vía térmica, ni bajo condiciones de radiación de microondas. Se realizaron diferentes ensayos, se cambió la sal de Ru(II) utilizada, los equivalentes de los reactivos, la temperatura y la forma de proporcionarle energía a la reacción, ninguna de las modificaciones condujo a los complejos Ru(II)-bipiridina debido, posiblemente, a la reactividad de estos sustituyentes para descarboxilarse o reaccionar con otros reactivos del medio más fácilmente que los nitrógenos de los ligandos bipiridínicos.

3.5 Parte Experimental

3.5.1 Síntesis de los derivados de tiofeno

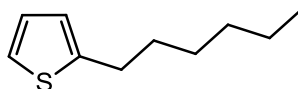
1-(Tien-2-il)hexan-1-ona (**36**)^{120b}



Sobre una disolución de tiofeno (10,0 g, 118,8 mmol) en 75 ml de CH₂Cl₂ seco en atmosfera de argón, se adiciona cloruro de 1-hexanoilo (14,5 g, 108,0 mmol). La mezcla de reacción se enfría a 0 °C durante 30 minutos y se incorpora lentamente (reacción muy exotérmica) AlCl₃ (17,3 g, 129,6 mmol), se deja reaccionar 18 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se trata con 50 ml de agua, se acidifica con HCl 2,0M y se extrae con CH₂Cl₂ sucesivas veces. La fase orgánica se lava con agua, se seca con MgSO₄ y se filtra para eliminar el agente desecante. El disolvente se evapora a presión reducida y el crudo se purifica por cromatografía en columna de SiO₂ (hexano/CH₂Cl₂ 1:1). Se obtiene el producto **36** en forma de aceite rojizo (12,8 g, 70,0 mmol). Rendimiento: 65%.

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7,70 (dd, *J* = 3,8, 1,1 Hz, 1H), 7,61 (dd, *J* = 5,0, 1,1 Hz, 1H), 7,12 (dd, *J* = 5,0, 3,8 Hz, 1H), 2,88 (t, *J* = 7,2 Hz, 2H), 1,81 – 1,69 (m, 2H), 1,39 – 1,33 (m, 4H), 0,90 (t, *J* = 7,1 Hz, 3H).

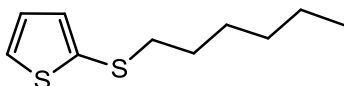
2-Hexiltiofeno (**37**)^{120b}



A una suspensión de LiAlH₄ (20,7 g, 0,545 mol) en 100 ml de Et₂O previamente destilado, se le adiciona cuidadosamente a 0 °C, una disolución de AlCl₃ (18,7 g, 0,14 mol) en 50 ml de Et₂O y a continuación, lentamente una disolución del compuesto **36** (11,0 g, 0,06 mol) en 50 ml de Et₂O. Cuando la reacción ha alcanzado temperatura ambiente, se deja que reaccione durante 3 h. La reacción finaliza adicionando 50 ml de Et₂O, se neutraliza con ácido clorhídrico 2 M, se filtra el sólido y se extrae con Et₂O. La fase orgánica se lava con H₂O, se seca con MgSO₄ y se evapora el disolvente a vacío. El crudo se purifica por cromatografía en columna (SiO₂) con hexano y se obtiene el compuesto **37** en forma de aceite incoloro (8,08 g, 0,048 mol). Rendimiento: 80%.

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7,11 (d, J = 5,1 Hz, 1H), 6,95 – 6,88 (m, 1H), 6,79 (d, J = 3,2 Hz, 1H), 2,83 (t, J = 7,6 Hz, 2H), 1,74 – 1,63 (m, 2H), 1,44 – 1,24 (m, 4H), 0,90 (t, J = 6,5 Hz, 3H).

2-(Hexiltio)tiofeno (38)¹²¹



A 0 °C se adiciona lentamente una disolución de 2-tiofenotiol (5,0 g, 43,0 mmol) en 6 ml de diclorometano sobre *t*-BuOK (7,24 g, 64,55 mmol) en 20 ml de EtOH y se deja reaccionando durante 30 min. A continuación, se adiciona 1-bromohexano (7,10 g, 73,0 mmol) en 2 ml de CH_2Cl_2 y se calienta a reflujo durante 2 h. La reacción se enfría y se finaliza agregando 15 ml de agua. Se extrae con CH_2Cl_2 , la fase orgánica se seca con Na_2SO_4 , se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. El producto se aísla purificándolo por cromatografía en columna [SiO_2 , hexano/ CH_2Cl_2 (10:1)] y se obtiene **38** como un aceite incoloro (5,17 g, 25,8 mmol). Rendimiento: 60%.

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7,32 (dd, J = 5,3, 1,2 Hz, 1H), 7,10 (dd, J = 3,5, 1,2 Hz, 1H), 6,97 (dd, J = 5,3, 3,5 Hz, 1H), 2,83 – 2,75 (m, 2H), 1,66 – 1,54 (m, 2H), 1,44 – 1,35 (m, 2H), 1,31 – 1,25 (m, 2H), 0,88 (t, J = 6,7 Hz, 3H).

Procedimiento general de la reacción de acoplamiento de Stille

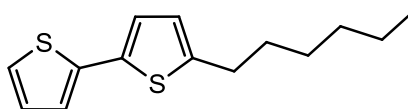
Preparación de los derivados de estaño:

Se prepara una disolución del correspondiente tiofeno (1 eq) 5 ml de THF anhidro, se enfría a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se adiciona gota a gota *n*-BuLi (1,1 eq). La mezcla se deja reaccionar durante 30 min, y después 2 h a temperatura ambiente. Se vuelve a enfriar a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se incorpora una disolución de cloruro de tributilestannano (1,2 eq) en 10 ml de THF. La reacción se mantiene a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 min, y posteriormente a temperatura ambiente 18 h. La reacción finaliza añadiendo 40 ml de solución saturada de NH_4Cl , se extrae con CH_2Cl_2 , la fase orgánica se seca con MgSO_4 , se filtra y el disolvente se elimina a vacío. Para la siguiente reacción se trabaja con el producto sin purificar, suponiendo 100% de rendimiento.

Acoplamiento de Stille:

Sobre una disolución del bromo-derivado correspondiente (1 eq) en 20 ml de DMF se adiciona el derivado de estaño, una vez que la mezcla se hace homogénea se incorpora $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ en 30 ml de DMF, y se deja reaccionar 48 h a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se enfría la reacción, se trata con 50 ml de disolución saturada de NH_4Cl y se extrae primero con CH_2Cl_2 y después con diisopropiléter. Las fases orgánicas se juntan y se lavan con NaHCO_3 y NaCl (sat), se seca con MgSO_4 , se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. El producto puro se aísla dependiendo de cuál sea compuesto obtenido.

5-Hexil-2,2'-bitiofeno (39)^{120d}



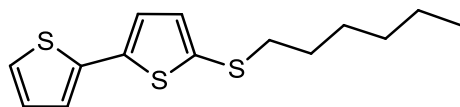
Cantidades: Compuesto **37**: 1,2 g (7,13 mmol); cloruro de tributilestannano: 2,32 ml, 2,78 g (8,56 mmol); *n*-BuLi (2,5 M): 3,14 ml (7,84 mmol); 2-bromotiofeno: 0,83 g (5,10 mmol); $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$: 0,35 g (0,31 mmol).

Purificación: Cromatografía en columna [SiO_2 , hexano/ CH_2Cl_2 (100:1)]

Rendimiento: 79% (1,02 g, 4,05 mmol, aceite incoloro).

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7,17 (d, $J = 5,0\text{ Hz}$, 1H), 7,10 (d, $J = 3,4\text{ Hz}$, 1H), 7,01 – 6,98 (m, 2H), 6,69 (d, $J = 3,4\text{ Hz}$, 1H), 2,91 (t, $J = 7,4\text{ Hz}$, 2H), 1,88 – 1,79 (m, 4H), 1,58 – 1,43 (m, 4H), 1,10 – 1,05 (m, 3H).

5-(Hexiltio)-2,2'-bitiofeno (40)^{120e}



Cantidades: Compuesto **38**: 3,0 g (14,97 mmol); cloruro de tributilestannano: 4,87 ml, 5,84 g (17,92 mmol); *n*-BuLi (2,5 M): 6,60 ml (16,47 mmol); 2-bromotiofeno: 1,11 g (6,81 mmol); Pd(PPh₃)₄: 0,47 g (0,41 mmol).

Purificación: Cromatografía en columna [SiO₂, hexano/CH₂Cl₂ (20:1)]

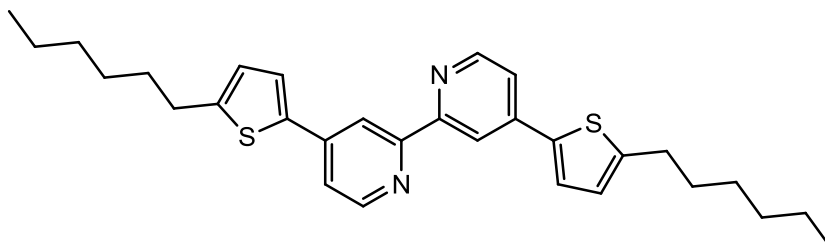
Rendimiento: 44% (0,85 g, 3,01 mmol, aceite incoloro).

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 7,21 (dd, *J* = 5,0, 1,1 Hz, 1H), 7,14 (dd, *J* = 3,5, 1,1 Hz, 1H), 7,04 – 6,99 (m, 3H), 2,93 (t, *J* = 7,1 Hz, 2H), 1,83 – 1,75 (m, 2H), 1,62 – 1,42 (m, 6H), 1,06 (t, *J* = 6,6 Hz, 3H).

3.5.2 Síntesis de los ligandos bipyridínicos secundarios

La síntesis de los ligandos bipyridínicos se llevó a cabo siguiendo el procedimiento experimental descrito para la reacción de acoplamiento de Stille.

4,4'-Bis(5-hexiltien-2-il)-2,2'-bipiridina (41)^{120b}



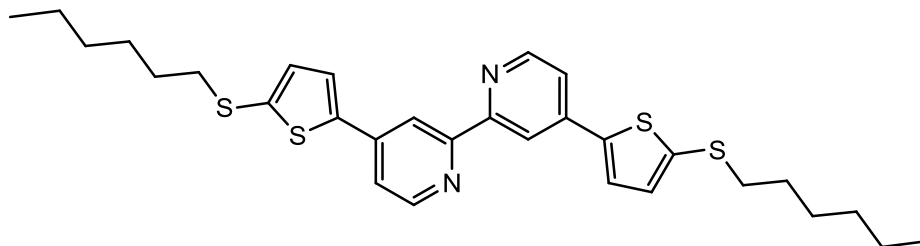
Cantidades: Compuesto **37**: 0,80 g (4,75 mmol); cloruro de tributilestannano: 1,55 ml, 1,85 g (5,70 mmol); *n*-BuLi (2,5 M): 2,09 ml (5,23 mmol); compuesto **4**: 0,46 g (1,46 mmol); $Pd(PPh_3)_4$: 0,24 g (0,21 mmol).

Purificación: Precipitación con hexano frío

Rendimiento: 70% (0,50 g, 1,02 mmol, sólido amarillo).

¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8,60 (d, *J* = 5,0 Hz, 2H), 8,55 (d, *J* = 1,1 Hz, 2H), 7,47 (d, *J* = 3,5 Hz, 2H), 7,44 (dd, *J* = 5,0, 1,1 Hz, 2H), 6,83 (d, *J* = 3,5 Hz, 2H), 2,97 (t, *J* = 7,3 Hz, 4H), 1,95 – 1,81 (m, 8H), 1,62 – 1,31 (m, 8H), 1,11 – 0,98 (m, 6H).

4,4'-Bis[5-(hexiltio)tien-2-il]-2,2'-bipiridina (42)^{120c}



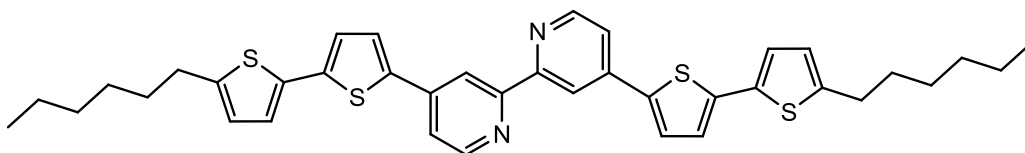
Cantidades: Compuesto **38**: 1,0 g (4,99 mmol); cloruro de tributilestannano: 1,62 ml, 1,95 g (5,99 mmol); *n*-BuLi (2,5 M): 2,20 ml (5,49 mmol); compuesto **4**: 0,45 g (1,43 mmol); $Pd(PPh_3)_4$: 0,23 g (0,20 mmol).

Purificación: Precipitación con hexano/metanol frío

Rendimiento: 34% (0,27 g, 0,49 mmol, sólido amarillo).

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 8,63 (dd, $J = 5,1, 0,7$ Hz, 2H), 8,55 (dd, $J = 1,8, 0,7$ Hz, 2H), 7,50 (d, $J = 3,7$ Hz, 2H), 7,45 (dd, $J = 5,1, 1,8$ Hz, 2H), 7,11 (d, $J = 3,7$ Hz, 2H), 3,01 (t, $J = 7,0$ Hz, 4H), 1,86 – 1,79 (m, 4H), 1,63 – 1,55 (m, 4H), 1,49 – 1,44 (m, 8H), 1,07 (t, $J = 6,8$ Hz, 6H).

4, 4'-Bis[5'-hexil-(2,2'-bitien)-5-il]-2,2'-bipiridina (43)^{120d}



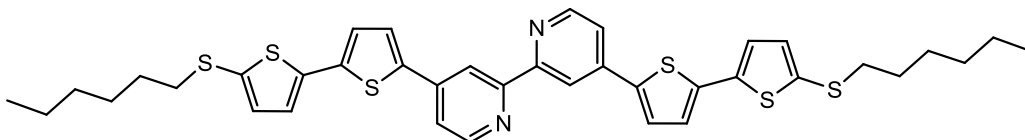
Cantidades: Compuesto **39**: 0,91 g (3,65 mmol); cloruro de tributilestannano: 1,19 ml, 1,43 g (4,38 mmol); $n\text{-BuLi}$ (2,5 M): 1,60 ml (4,01 mmol); compuesto **4**: 0,35 g (1,11 mmol); $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$: 0,18 g (0,16 mmol).

Purificación: Precipitación con hexano frío

Rendimiento: 42% (0,30 g, 1,0 mmol, sólido amarillo).

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 8,65 (d, $J = 5,0$ Hz, 2H), 8,62 (s, 2H), 7,55 (d, $J = 3,8$ Hz, 2H), 7,48 (d, $J = 5,0$ Hz, 2H), 7,13 (d, $J = 3,8$ Hz, 2H), 7,07 (d, $J = 3,6$ Hz, 2H), 6,71 (d, $J = 3,6$ Hz, 2H), 2,81 (t, 4H), 1,67 (m, 4H), 1,28 (m, 12H), 0,86 (m, 6H).

4, 4'-Bis[5'-hexiltio-(2,2'-bitien)-5-il]-2,2'-bipiridina (44)^{120e}



Cantidades: Compuesto **40**: 0,50 g (1,77 mmol); cloruro de tributilestannano: 0,83 ml, 0,69 g (2,12 mmol); $n\text{-BuLi}$ (2,5 M): 0,78 ml (1,95 mmol); compuesto **4**: 0,20 g (0,64 mmol); $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$: 0,10 g (0,09 mmol).

Purificación: Precipitación con hexano/metanol frío

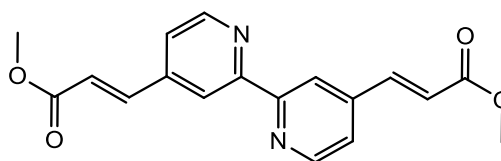
Rendimiento: 38% (0,17 g, 0,24 mmol, sólido amarillo).

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 8,69 (d, J = 5,0 Hz, 2H), 8,65 (s, 2H), 7,58 (d, J = 3,8 Hz, 2H), 7,50 (d, J = 5,0 Hz, 2H), 7,18 (d, J = 3,8 Hz, 2H), 7,12 (d, J = 3,7 Hz, 2H), 7,03 (d, J = 3,7 Hz, 2H), 2,84 (t, J = 7,4 Hz, 4H), 1,72 – 1,26 (m, 16H), 0,89 (t, J = 6,9 Hz, 6H)

3.5.3 Síntesis de los ligandos bipyridínicos con diferentes grupos de anclaje

Ligandos bipyridínicos con grupos espaciadores carboxivinilenos

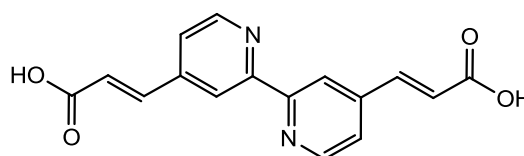
3,3'-[(2,2'-Bipiridin)-4,4'-diil](2E,2E')diacrilato de dimetilo (**45**)¹²²



A una disolución de 4,4'-diformal-2,2'-bipiridina (100 mg, 0,47 mmol) en 10 ml de tolueno se le adiciona (trifenilfosforaniliden)acetato de metilo (362 mg, 1,08 mmol). La reacción se calienta a reflujo durante 18 h y a continuación, se enfría a temperatura ambiente. Se deja 2 h en nevera y el sólido resultante se filtra, se lava con tolueno frío y acetona fría y se obtiene el compuesto puro **45** (101 mg, 0,311 mmol). Rendimiento: 66%.

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 8,69 (d, J = 5,2 Hz, 2H), 8,52 (d, J = 1,6 Hz, 2H), 7,70 (d, J = 15 Hz, 2H), 7,40 (dd, J = 5,2, 1,6 Hz, 2H), 6,76 (d, J = 15 Hz, 2H), 3,94 (s, 6H).

Ácido 3,3'-[(2,2'-bipiridin)-4,4'-diil](2E,2E')diacrílico (**46**)¹²²

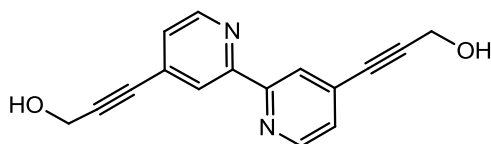


Se adiciona una disolución de 1 ml de H_2O que contiene LiOH (130 mg, 3,08 mmol), a una disolución de compuesto **45** (100 mg, 0,308 mmol) en 10 ml de THF. La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 5 horas. Se enfría a temperatura ambiente y se trata con HCl 1 M hasta pH=2. El precipitado formado se filtra y se lava con H_2O fría, acetona y Et_2O dando lugar a un sólido rosa claro correspondiente al producto **46** puro (80 mg, 0,235 mmol). Rendimiento: 76%.

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) = 8,76 (d, J = 5,2 Hz, 2H), 8,54 (s, 2H), 7,79 (d, J = 5,2, 2H), 7,68 (d, J = 16,1 Hz, 2H), 6,84 (d, J = 16,1 Hz, 2H).

Ligandos biperidínicos con grupos espaciadores carboxietinileno

3,3'-[(2,2'-Bipiridin)-4,4'-diil]bis(prop-2-in-1-ol) (**47**)¹²³



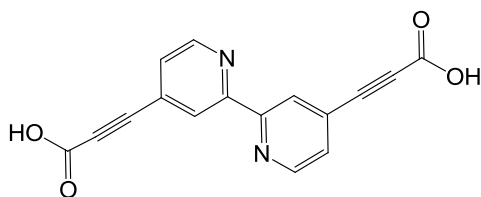
Se prepara una solución de compuesto **4** (0,20 g, 0,64 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (36 mg, 0,03 mmol) y CuI (12 mg, 0,03 mmol) en 3 ml de THF anhidro. Cuando la reacción es homogénea se adiciona una disolución de alcohol propargílico (0,18 g, 3,18 mmol) y 0,5 ml de diisopropilamina en 2 ml de THF anhidro y se calienta a reflujo durante 5 h en atmósfera de argón. A continuación, la reacción se enfría y se finaliza por tratamiento con 1 ml de disolución saturada de KCN durante 15 min. Se elimina el disolvente a presión reducida y el crudo se lava con hexano y se disuelve en CHCl_3 /metanol. Se filtra sobre celita, se elimina el disolvente y se purifica por cromatografía en columna [SiO_2 , CHCl_3 /metanol/ Et_3N (9:1:0,4)] obteniéndose un sólido amarillo claro correspondiente al compuesto puro **47** (0,11 g, 0,41 mmol). Rendimiento: 64%.

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) = 8,53 (d, J = 4,8 Hz, 2H), 8,16 (s, 2H), 7,35 (d, J = 4,8 Hz, 2H), 5,40 (t, J = 5,8 Hz, 4H), 4,32 (d, J = 5,8 Hz, 2H).

$^{13}\text{C RMN}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) = 154,06, 153,05, 149,61, 127,82, 126,23, 122,12, 89,01, 78,55, 48,91.

EM (FAB^+ , m-NBA+TFA), m/z : 265 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Ácido 3,3'-[(2,2'-bipiridin)-4,4'-diil]dipropiónico (**48**)¹²⁵



Sobre una disolución de **47** (52,8 mg, 0,2 mmol) en 0,5 ml de acetonitrilo anhidro y 0,5 ml de agua destilada se le adicionan TEMPO (12,5 mg, 0,08 mmol) y BAIB (386,5 mg, 1,2 mmol) junto con 0,5 ml de acetonitrilo anhidro y 0,5 ml de agua destilada. La mezcla se deja reaccionar a temperatura ambiente durante 18 horas, a continuación se elimina el disolvente a vacío sin aplicar calor. Se redisuelve en la mínima cantidad de etanol y se precipita con éter etílico. Se obtiene un sólido incoloro correspondiente al compuesto **48** (35 mg, 0,12 mmol). Rendimiento: 60%

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) = 8,65 (d, J = 4,9 Hz, 2H), 8,29 (s, 2H), 7,58 (d, J = 4,9, 2H).

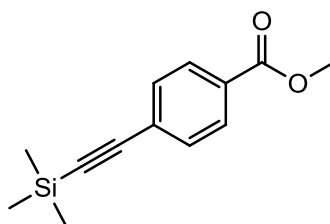
$^{13}\text{C RMN}$ (75 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) = 154,66, 153,65, 150,26, 128,62, 126,56, 122,62, 85,21, 80,59.

EM (FAB $^+$, m-NBA), m/z : 293 [M+H] $^+$.

EM (ESI $^+$ -TOF, HR), m/z Calculado: C₁₆H₉N₂O₄: 293,0557. Experimental: 293,0561 [M+H] $^+$.

Ligandos bipyridínicos con grupos espaciadores carboxifenileno-*p*-etinileno

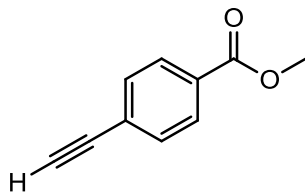
4-[Trimetilsilil]etinil]]benzoato de metilo (**49**)¹²⁶



A una solución de 4-yodobenzoato de metilo (1,1 g, 4,20 mmol) en 10 ml de THF anhidro se adiciona CuI (0,08 g, 0,42 mmol) y Pd(PPh₃)₄ (0,24 g, 0,21 mmol). Cuando la mezcla es homogénea se adiciona etiniltrimetilsilano (0,53 ml, 0,37 g, 3,75 mmol) y una disolución de 2,0 ml de trietilamina en 10 ml de THF. La reacción se calienta a 30 °C y se deja reaccionar durante 24 horas. Se elimina el disolvente a vacío y el crudo se disuelve en CH₂Cl₂ y se filtra sobre celita. Se evapora el disolvente y se purifica por cromatografía en columna [SiO₂, hexano/CH₂Cl₂ (7:3)] dando **49** en forma sólido amarillo (0,61 g, 2,62 mmol). Rendimiento: 63%.

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7,96 (d, J = 0,6 Hz, 1H), 7,94 (d, J = 0,5 Hz, 1H), 7,52 (d, J = 0,5 Hz, 1H), 7,49 (d, J = 0,6 Hz, 1H), 4,00 (s, 3H), 0,45 (s, 9H).

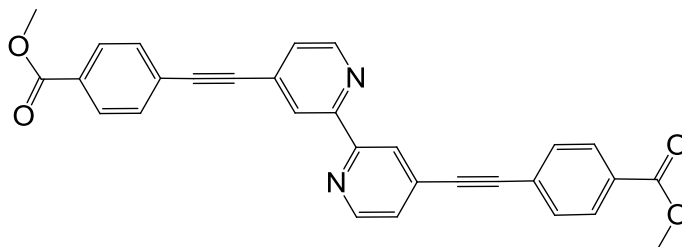
4-Etinilbenzoato de metilo (**50**)¹²⁶



Se adiciona K_2CO_3 (3,62 g, 26,2 mmol) a una disolución de **49** (0,61 g, 2,62 mmol) en 10 ml de metanol con 1 ml de CH_2Cl_2 y se deja reaccionando a temperatura ambiente durante 2 h. La reacción se filtra sobre celita y se lava con la mínima cantidad de metanol y 20 ml de CH_2Cl_2 . La disolución se lava con agua y NaCl (sat), se seca con Na_2SO_4 , se filtra el agente desecante y el disolvente se evapora a presión reducida. El producto se aísla por cromatografía en columna [SiO_2 , hexano/acetato de etilo (10:1)] obteniéndose el compuesto **50** en forma de sólido blanco cristalino (0,42 g, 2,59 mmol). Rendimiento: 99%.

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 8,01 (d, J = 1,9 Hz, 1H), 7,99 (d, J = 1,7 Hz, 1H), 7,56 (d, J = 1,9 Hz, 1H), 7,54 (d, J = 1,7 Hz, 1H), 3,92 (s, 3H), 3,23 (s, 1H).

4,4'-[(2,2'-Bipiridin)-4,4'-diilbis(etin-2,1-diil)]dibenzoato de dimetilo (**51**)¹²³



Se prepara una disolución de **4** (78 mg, 0,250 mmol) en 5 ml de THF sobre la que se adiciona CuI (5 mg, 0,025 mmol) y $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (14 mg, 0,013 mmol). Cuando la mezcla se vuelve homogénea se adiciona **50** (120 mg, 0,750 mmol) y 0,5 ml de Et_3N . La reacción se calienta a 50 °C durante 18 h y una vez ha finalizado, se enfría a temperatura ambiente y se trata con solución saturada de KCN durante 30 min. Se elimina el disolvente y se lava con una mezcla cloroformo/metanol (10:1) y 1% de Et_3N . El sólido insoluble se elimina filtrando sobre celita y el disolvente se evapora. El

crudo se lava con hexano y se purifica por cromatografía en columna de SiO₂ [hexano/CHCl₃ (1:1), CHCl₃ y CHCl₃/metanol (15:1) con 1% Et₃N]. Se obtiene un sólido amarillento que se corresponde con el compuesto **51** (80 mg, 0,169 mmol). Rendimiento: 68%.

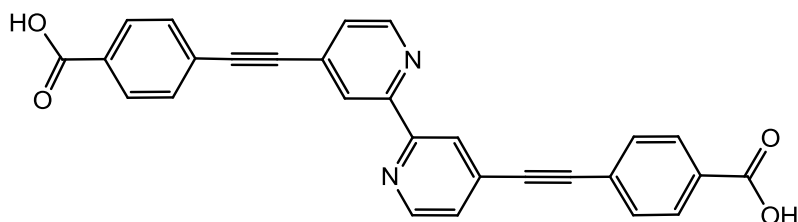
¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 8,67 (d, *J* = 4,9 Hz, 2H), 8,53 (s, 2H), 8,06 (d, *J* = 0,5 Hz, 2H), 8,03 (d, *J* = 0,4 Hz, 2H), 7,64 (d, *J* = 0,4 Hz, 2H), 7,61 (d, *J* = 0,6 Hz, 2H), 7,44 (d, *J* = 4,9 Hz, 2H), 4,04 (s, 6H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) = 166,53, 155,85, 149,51, 132,15, 132,01, 130,56, 129,80, 126,95, 125,73, 123,48, 93,15, 89,69, 52,47.

EM (FAB⁺, m-NBA), *m/z*: 473 [M+H]⁺.

EM (FAB⁺, HR), *m/z* Calculado: C₃₀H₂₁N₂O₄: 473,1501. Experimental: 473,1505 [M+H]⁺.

Ácido 4,4'-[(2,2'-bipiridin)-4,4'-diilbis(etin-2,1-diil)] dibenzoico (**52**)¹²²

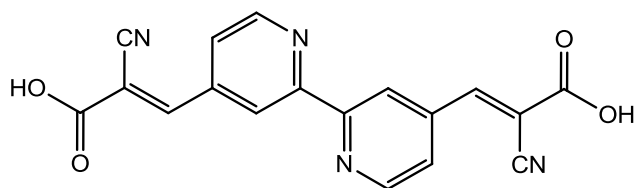


Sobre una solución homogénea de compuesto **51** (100 mg, 0,212 mmol) en 5 ml de THF se adiciona una disolución de LiOH (90 mg, 2,12 mmol) en 0,5 ml de H₂O y se calienta la reacción a reflujo. Cuando la reacción ha terminado (se controla por ¹H RMN) se enfría y se trata con HCl 1 M hasta pH = 2. El precipitado resultante se filtra y se lava con H₂O fría y Et₂O dando lugar al compuesto **52** puro (75 mg, 0,164 mmol). Rendimiento: 78%.

¹H RMN (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 8,62 (d, *J* = 5,0 Hz, 2H), 8,35 (s, 2H), 7,86 (d, *J* = 8,2 Hz, 4H), 7,65 (d, *J* = 8,2 Hz, 4H), 7,54 (d, *J* = 5,0 Hz, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 166,57, 154,82, 150,03, 136,95, 132,05, 131,45, 131,04, 129,60, 127,88, 125,91, 122,20, 92,94, 89,01.

EM (FAB⁺, m-NBA), *m/z*: 445 [M+H]⁺.

Ácido 3,3'-[(2,2'-bipiridin)-4,4'-diil]bis(2-cianoacrílico) (53)

Se adiciona ácido 2-cianoacético (0,20 g, 2,36 mmol a una solución de KOH (0,16 g, 2,83 mmol) en 7 ml de etanol) y se deja a temperatura ambiente durante 30 min. Cuando la mezcla se ha vuelto homogénea, se incorpora a la reacción una disolución de 4,4'-diformal-2,2'-bipiridina (0,10 g, 0,47 mmol) en 7 ml de etanol. La mezcla de reacción se calienta a 60 °C durante 5 h, por ^1H RMN se controla cómo evoluciona. Cuando la reacción ha finalizado, se enfría y se trata con HCl 1 M. El sólido obtenido se lava con agua fría y Et₂O conduciendo a un sólido blanco correspondiente a **53** puro (68 mg, 0,20 mmol). Rendimiento: 42%.

^1H RMN (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 8,96 – 8,93 (m, 4H), 8,47 (s, 2H), 7,94 (dd, *J* = 5,1, 1,6 Hz, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm) = 162,30, 155,60, 151,60, 150,66, 140,17, 124,15, 120,01, 115,25, 109,88.

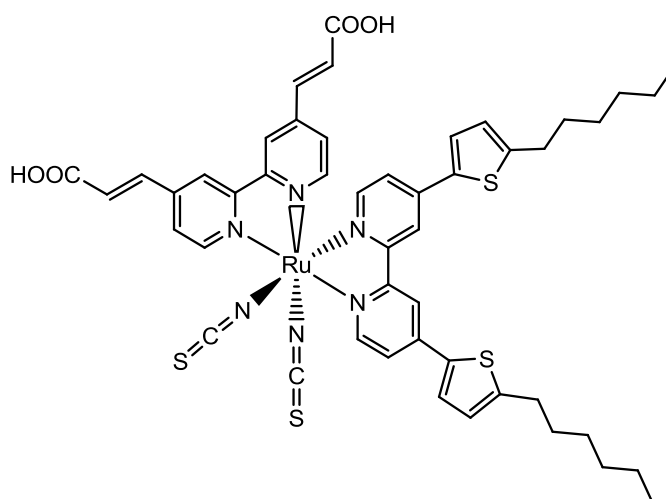
EM (MALDI, ditranol), *m/z*: 347 [M+H]⁺.

3.5.4 Síntesis de los Complejos de Rutenio

Procedimiento General

En un tubo de microondas se prepara, en atmósfera de argón, una disolución con el correspondiente ligando bipyridínico y el dímero de dicloro(*p*-cimeno) de Ru(II) en 9 ml de DMF anhidra. La mezcla de reacción se calienta a 65 °C en el microondas durante 40 min. Se enfría la reacción y se adiciona, bajo atmósfera de argón, el compuesto **46** y 3 ml más de DMF seca, y se deja reaccionar de nuevo en el microondas a 140 °C durante 30 min. Finalmente, se adiciona sobre la disolución NH₄SCN y 3ml más de DMF seca, bajo atmósfera de argón, y se introduce otra vez en el microondas 30 min a 140 °C. Se obtiene una disolución granate de la que se le elimina el disolvente y el sólido obtenido se lava con H₂O ácida (HCl 0,01 M) y Et₂O. Se filtra y se disuelve en una disolución de TBAOH 1 M en MeOH. Se purifica por cromatografía en columna de Sephadex® LH-20 utilizando MeOH como fase móvil. El producto obtenido se trata con HNO₃ 0,01M en MeOH.

Complejo de Ru(II) **54**



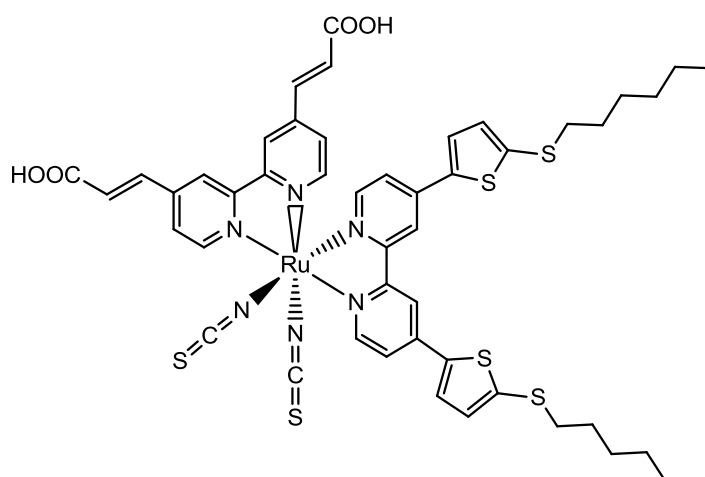
Cantidades: Compuesto **41**: 27 mg (0,056 mmol); [Ru(*p*-cimeno)Cl₂]₂: 21 mg (0,034 mmol); compuesto **46**: 20 mg (0,068 mmol); NH₄SCN: 86 mg (1,125 mmol).

Rendimiento: 26% (15 mg, 0,015 mmol, sólido granate).

UV-Vis (MeOH), λ_{max} (nm) (log ε): 533 (3,9), 394 (4,0), 314 (4,4), 255 (4,5).

EM (MALDI-TOF, ditranol), *m/z*: 994 [M-(NCS)]⁺.

Complejo de Ru(II) 55



Cantidades: Compuesto **42**: 31 mg (0,056 mmol); $[Ru(p\text{-cimeno})Cl_2]_2$: 21 mg (0,034 mmol); compuesto **46**: 20 mg (0,068 mmol); NH_4SCN : 86 mg (1,125 mmol).

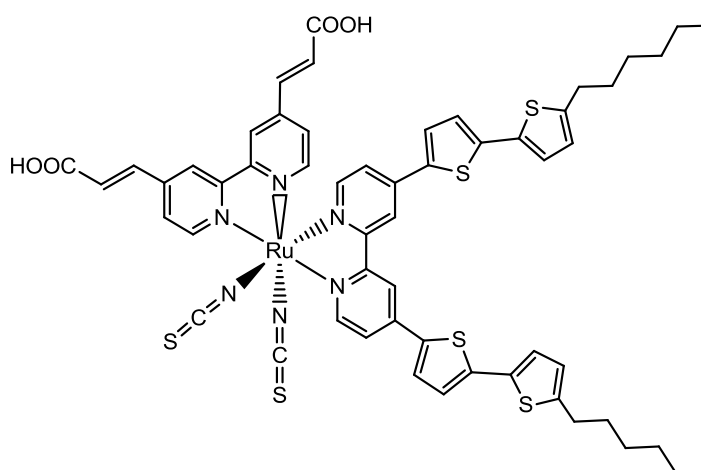
Rendimiento: 40% (24 mg, 0,022 mmol, sólido granate).

1H -RMN (300 MHz, $DMSO-d_6$) δ (ppm) = 8.69 – 8.65 (m, 2H), 8.38 – 8.30 (m, 2H), 7.99 (s, 1H), 7.82 (s, 1H), 7.59 – 7.56 (m, 1H), 7.43 – 7.40 (m, 1H), 7.28 – 7.18 (m, 2H), 7.13 – 7.07 (m, 1H), 6.85 – 6.63 (m, 2H), 6.55 – 6.37 (m, 2H), 6.33 – 6.25 (m, 2H), 6.12 – 6.07 (m, 1H), 6.01 – 5.92 (m, 2H), 2.31 – 2.04 (m, 8H), 1.02 – 0.60 (m, 12H), 0.58 – 0.45 (m, 6H).

UV-Vis (MeOH), λ_{max} (nm) (log ϵ): 535 (4,0), 397 (4,1), 316 (4,4), 256 (4,5).

EM (MALDI-TOF, ditranol), m/z : 1008 $[M-NCS]^+$; 1066 $[M]^+$.

Complejo de Ru(II) 56



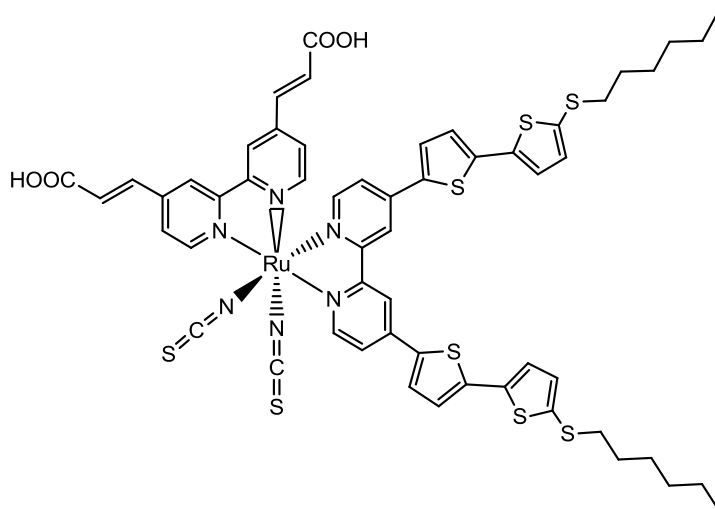
Cantidades: Compuesto **43**: 37 mg (0,056 mmol); $[Ru(p\text{-cimeno})Cl_2]_2$: 21 mg (0,034 mmol); compuesto **46**: 20 mg (0,068 mmol); NH_4SCN : 86 mg (1,125 mmol).

Rendimiento: 34% (22 mg, 0,019 mmol, sólido granate).

UV-Vis (MeOH), λ_{max} (nm) (log ϵ): 535 (3,7), 405 (3,9), 318 (4,2), 252 (4,7).

EM (MALDI-TOF, ditranol), m/z : 1108 $[M-(NCS)]^+$.

Complejo de Ru(II) 57



Cantidades: Compuesto **44**: 40 mg (0,056 mmol); $[Ru(p\text{-cimeno})Cl_2]_2$: 21 mg (0,034 mmol); compuesto **46**: 20 mg (0,068 mmol); NH_4SCN : 86 mg (1,125 mmol).

Rendimiento: 45% (31 mg, 0,025 mmol, sólido granate).

¹H-RMN (300 MHz, MeOD) δ (ppm) = 8.65 – 8.61 (m, 2H), 8.09 (s, 2H), 7.94 (s, 2H), 7.23 – 7.14 (m, 2H), 7.10 – 7.01 (m, 2H), 6.95 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 6.86 – 6.74 (m, 2H), 6.67 – 6.61 (m, 2H), 6.56 – 6.50 (m, 2H), 6.45 – 6.37 (m, 2H), 6.31 (d, *J* = 16.3 Hz, 1H), 6.16 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.10 (s, 1H), 6.05 (s, 1H), 5.82 (d, *J* = 11.4 Hz, 1H), 2.47 – 2.38 (m, 8H), 0.94 – 0.77 (m, 12H), 0.71 – 0.41 (m, 6H).

UV-Vis (MeOH), λ_{max} (nm) (log ϵ): 539 (3,8), 407 (3,9), 319 (4,3), 253 (4,7).

EM (MALDI-TOF, ditranol), m/z : 1172 [M-(NCS)]⁺; 1230 [M]⁺.

EM (MALDI-TOF, HR), m/z Calculado: $C_{55}H_{52}N_2O_4RuS_7$: 1172,1112. Experimental: 1172,1094 [M-(NCS)]⁺.

